LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XX, VOL. XX — 1890

PALERMO
TIPOGRAFIA DELLO STATUTO
1891.

INDICE DEL VOLUME XX.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 1° gennaio 1890).

FASCICOLO II.

(pubblicato il 1° febbraio 1890).

FASCICOLO III.

(pubblicato il 1° marzo 1890).

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 1° aprile 1890).

FASCICOLO V.

(pubblicato il 1° maggio 1890).

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 1° giugno 1890).

FASCICOLO VII.

(pubblicato il 1° luglio 1890).

FASCICOLO VIII.

(pubblicato il 1° agosto 1890).

FASCICOLO IX.

(pnbblicato il 1° settembre 1890).

FASCICOLO X.

(pubblicato il 1° ottobre 1890).

FASCICOLO XI.

(pubblicato il 1° novembre 1890).

FASCICOLO XII.

(pubblicato il 1° dicembre 1890).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sullo stato attuale delle teorie riguardanti il potere rifrangente dei composti organici;

Nota di R. NASINI.

Una recente memoria del D.r Tullio Costa intitolata—*Sulle correlazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali sature* (1)—mi obbliga dopo diversi anni ad occuparmi di nuovo di una questione che io riteneva ormai esaurita, voglio dire di quella delle teorie ottiche del prof. Brühl che furono oggetto di alcune critiche per parte mia (2). Nelle memorie e nelle note che pubblicai su tale argomento io cercai di dimostrare, basandomi su quanto era stato fatto e detto dagli altri e più specialmente poi sopra esperienze e ragionamenti miei proprii, come tali teorie fossero fallaci sia perchè non riposavano so-

(1) *Gazzetta Chimica italiana*—T. XIX, pag. 478, Anno 1889.

(2) *Nasini e Bernheimer*. Sulle relazioni esistenti tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici. *Gazz. Chim. ital.* T. XV p. 59, 1885. Nasini. *Sulla rifrazione molecolare delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo.* — *Rendiconti R. Acc. Lincei*—Vol. III. pag. 128 e 164. Anno 1887. — *Gazzetta Chim. it.* T. XVII, p. 48. Vedi anche le mie memorie — *Sulle costanti di rifrazione*, e *Sulla questione dei doppi legami tra carbonio e carbonio dal punto di vista della Chimica ottica.*

pra una larga base di esperienze sia perchè nelle loro deduzioni non si erano seguiti i principii del sano metodo e accennai anche a quali pericoli si andava incontro ove vi fossero volute applicare per stabilire, nei casi dubbi, la così detta costituzione dei composti organici.

Io riteneva, ho detto, la questione come esaurita malgrado che il prof. Brühl rispondesse alle ultime mie note sull'argomento col suo lavoro intitolato: *Dell'influenza dei legami semplici e multipli degli atomi sul potere rifrangente delle sostanze* (1) nel quale con assai violento linguaggio dichiarava erronee le mie vedute, deplorava il mio perseverare nell'errore e mi augurava che mi convertissi al vero, cioè alle sue teorie, e, pur dando a Bernheimer e a me il merito di aver fatto delle buone misure sui derivati della naftalina, affermava che non avevamo affatto compreso il significato e la portata delle nostre esperienze! Ma poichè in questa memoria il prof. Brühl non portava nessun fatto nuovo e nessun argomento nuovo in appoggio delle sue teorie, altro non facendo che rimanipolare le sue antiche esperienze, e molto meno rispondeva alle obiezioni precise da me fatte (2) e si contentava di affermare dommaticamente l'influenza perturbatrice della dispersione, aggiungendo di più, cosa assai strana veramente, che le sue leggi erano da considerarsi come leggi limiti analoghe e comparabili a quelle di Dulong e Petit, di Mariotte e di Gay-Lussac, così parve a me inutile di replicare: tutte le ragioni che contraddicevano nel modo il più evidente le idee del prof. Brühl io le aveva già esposte e mi sembrava affatto ozioso di continuare in una polemica che avrebbe potuto divenire personale e cavillosa anzichè mantenersi scientificamente serena. Debbo aggiungere inoltre che tutte le pubblicazioni succedutesi da quel tempo sull'argomento sono sempre venute a confermare sia nel loro insieme, sia nelle loro particolarità

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie, T. I, p. 307, Anno 1887.

(2) Per esempio io avrei desiderato molto che il Prof. Brühl avesse risposto alla mia semplicissima obiezione: che ritenuta la dispersione un'influenza perturbatrice come egli vuole, tutte le sue leggi sui legami multipli non avevano nessun fondamento perchè dedotte dai composti oleffinici e aromatici i quali hanno una dispersione molto più elevata di quella dei composti della serie grassa e differente da questa altrettanto e più che non la dispersione della serie aromatica da quella dei composti da me studiati (Vedi il mio lavoro: *Su la rifrazione molecolare* etc. pag. 167).

le idee da me sostenute. E per quanto talora potesse dispiacermi di vedere da altri esporre idee che io aveva esposto per il primo e ciò fare senza neppur nominarmi, nondimeno io era ben soddisfatto ohe queste mie idee si riconoscessero giuste da tutti quelli scienziati che più specialmente si occupavano della quistione, e nel tempo stesso sembravami tanto più inutile di replicare dal momento che gli altri parlavano per me. La memoria del D.r Costa che abbatte le ultime deboli difese del Prof. Brühl mi dà occasione di tornare sull' argomento e così anche di accennare quale è lo stato attuale della questione da me sollevata.

Che le leggi o regole del Brühl non si verificano è un fatto sul quale nessuno, e nemmeno il Brühl stesso, può dissentire: la divergenza tra le opinioni mie e quelle di lui sta in questo: io ritengo che le leggi di lui non si verificano perchè sulla rifrazione di un composto, oltre la qualità e la quantità degli atomi che vi entrano, i legami semplici e mutipli per cui sono collegati, influiscono anche altre particolarità di costituzione di cui sino ad ora non sappiamo renderci stretto conto e delle quali forse non bastano a darci ragione le nostre così dette formule di struttura: per conseguenza, secondo il mio modo di pensare, tutto quello che c'è di vero sulla rifrazione dei composti organici si può riassumere in questo; che per ogni determinata serie, e dentro certi limiti, la rifrazione si manifesta come una proprietà additiva: le costanti però variano più o meno da serie a serie. Il prof. Brühl invece ammette che la legge dell'addizione valga sempre e che influisca sul potere rifrangente soltanto la qualità e la quantità degli atomi componenti la molecola ed il numero dei doppi e tripli legami. E non potendo negare che in moltissimi casi le sue leggi sono in difetto ammette che la dispersione sia un' influenza arcanamente perturbatrice nel senso che impedisce di vedere come le sue leggi si verificano: liberatemi dalla dispersione, egli dice, e vedrete che le mie leggi sono matematicamente esatte: sola base di questa affermazioue è il fatto che *in alcuni casi* sono i composti a dispersione assai elevata che offrono le divergenze maggiori. Ed anche per giungere a tale conclusione il Brühl è costretto a fare diverse supposizioni, ad ammettere come dimostrati dei principii che non lo sono affatto. Onde è che io nei miei lavori non mi limitai solo a negare il fatto fondamentale, cioè che ammesso pure tale malefico influsso della disper-

sione, la sua grandezza non sta in relazione colle deviazioni dalle leggi del Brühl, ma affermai anche, dimostrandolo, non veri i postulati che erano stati a lui necessarii per giungere a quella tale conseguenza. È inutile che riassuma qui le ragioni addotte nei miei lavori: mi limiterò a mostrare come, sia sopra i singoli punti, sia sopra il fatto fondamentale tutti quelli che in questi ultimi anni si sono occupati dell'argomento sono venuti alle stesse conclusioni alle quali io era giunto.

In primo luogo io dissi che non vi era nessuna ragione di ammettere che la dispersione fosse da riguardarsi come un'influenza perturbatrice: la dispersione calcolata secondo la formola del Gladstone è un valore che ha tutte le proprietà della rifrazione specifica: è assurdo considerare questa come una proprietà fondamentale, fissa di una sostanza e l'altra invece come qualche cosa di casuale, di anormale. Anzi io aggiunsi: *Sembra a me, e sembra pure al Gladstone che la dispersione sia una costante, dirò così, assai più sensibile che la rifrazione specifica, e come tale si risente più, e varia quindi più, per certe piccole differenze di composizione e di struttura chimica di cui non risente l'influenza la rifrazione specifica: che la dispersione debba mettersi da parte per ciò solo io non credo: mi sembra che sarebbe lo stesso di chiamare poco giusta una bilancia perchè trabocca anche per la differenza di un milligrammo, e giusta un'altra perchè il suo equilibrio non è disturbato anche quando su l'uno dei piattelli si aggiungano uno o due grammi* (1).

L'illustre Gladstone, la cui autorità ebbi già occasione di citare a questo proposito mi dà in questo completamente ragione; egli anzi dimostra come le stesse relazioni che si hanno per il potere rifrangente specifico si hanno anche per la dispersione specifica. Ecco come egli si esprime nel suo lavoro intitolato: *Equivalenti di dispersione*—pubblicato nel maggio 1887 (2): dopo avere accennato alle teorie del Brühl, egli così prosegue:

Si vede che la conclusione del Brühl non va d'accordo colle vedute

(1) Sulla rifrazione molecolare delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo. *Rend. Lincei*, T. III, febbraio 1887 p. 165. Il lavoro del Gladstone citato è quello pubblicato negl *Archives des Sciences physiques et naturelles.* Septembre 1886, T. XVI, p. 192.

(2) I. H. Gladstone—Dispersion Equivalents. *Proceedings of the Royal Society*, Vol. 42, p. 401, Anno 1887.

che ho esposto di recente e colle determinazioni già pubblicate; ma mentre io confermo francamente che nello studiare la dispersione vi sono molte difficoltà, che non ho incontrato nello studio della rifrazione, ritengo che le seguenti conclusioni sono completamente garantite dall'esperienza.

1.° Che la dispersione è come la rifrazione, prima di tutto questione di costituzione atomica del corpo; e la regola generale è che l'equivalente di dispersione del composto è uguale alla somma degli equivalenti di dispersione dei componenti.

2.° Che la dispersione di un composto è, come la sua rifrazione, modificata da profonde differenze nella costituzione, come sarebbero i cambiamenti di valenza.

3.° Che la dispersione frequentemente rivela delle differenze di costituzione finora non riconosciute dai chimici e non espresse nelle nostre formule.

E così il Gladstone chiude il suo interessante lavoro.

Credo che non ci sia ormai difficoltà ad ammettere che l'energia dispersiva specifica di un corpo composto, per quanto distinta dalla energia rifrangente specifica, è una proprietà fisica analoga e può servire nello stesso modo ad illuminarci sulla struttura chimica.

Nè maggior fortuna questa ipotesi, che la dispersione sia una influenza perturbatrice, ha trovato presso i fisici. Il Prof. Ketteler accennando alla poca esattezza delle due espressioni che si adoperano per valutare il potere rifrangente specifico e alle attuali teorie ottico-chimiche si esprime in tal modo (1): *Per ciò che riguarda l'applicabilità fisica delle regole di Landolt - Brühl basta la considerazione che esse, malgrado le nuove distinzioni* (2), *non dànno con sicurezza che la seconda decimale degli indici di rifrazione di una serie di sostanze contenenti carbonio, idrogeno e bromo* (3). *E poichè io non posso qui menar buono il sin qui preferito scappavia (Ausflucht) di attribuir la colpa di ciò alla dispersione* — così conclude circa alla poca esattezza sia delle espressioni sopra ricordate, sia delle leggi ottico-chimiche.

Più reciso ancora è il prof. Schrauf. In una sua memoria: *Su-*

(1) E. Ketteler, Grundzüge einer neuen Theorie der Volum-und Refraktions äquivalente—Zeitschrift für phys. Chemie T. II. pag. 905, Anno 1888.

(2) Allude ai doppi e tripli legami, all'ossigeno alcoolico e aldeidico.

(3) Allude ai lavori del Weegmann di cui si parlerà più avanti.

gli equivalenti di dispersione dello zolfo, pubblicata nel 1886 (4), egli si mostra così lontano dal considerare la dispersione quale una influenza perturbatrice che dice di sperare che possa riuscire mediante la dispersione di conoscere la distanza degli atomi, mentre gli equivalenti di rifrazione possono servire per determinare i veri volumi delle molecole. Riferirò qui le importanti conclusioni del suo lavoro.

La dispersione mette in evidenza più chiaramente che la rifrazione le differenze molecolari nella costituzione dei diversi composti del carbonio. Queste differenze molecolari non sono peró sempre equivalenti a quelle che ci possono indicare le formule di struttura che adesso sono in uso.

Sopra un altro punto io insistei. Io dissi che non vi era ragione di preferire la formula $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ alla formula $\frac{n-1}{d}$, Il Brühl naturalmente sosteneva e sostiene col più grande ardore che solo è vera la formula n^2: e ciò si comprende perchè usando l'espressione n le sue leggi non si verificano nemmeno per la maggior parte dei derivati del benzolo a catene laterali sature, composti aventi per lo più assai piccola dispersione. A sostenere tale sua idea il Brühl invocava principalmente il fatto che adottando l'espressione n^2 le sue regole si verificano, mentre adottando l'altra ciò non accade: la verità è che colla formula così detta teorica in alcuni casi sono più piccole le divergenze tra le rifrazioni molecolari trovate e quelle calcolate, pur restando assai grandi in se e grandissime poi in relazione ai possibili errori di osservazione. A questo proposito io così mi espressi (1).

Dare la preferenza alla formula n^2 sopra la n soltanto perchè dà risultati che si accordano meglio con le regole del Brühl è nè più nè meno che un circolo vizioso; tali formule debbono essere stabilite in base a esperienze fisiche, deve cioè vedersi, trattandosi di relazioni tra la densità e gli indici di rifrazione, se si mantengono i valori costanti colla temperatura, col cambiamento di stato e via discorrendo: ora lasciando da parte che la formula n^2 è dedotta teoricamente, il che è un argomento in suo favore quantunque di teorie ottiche sin

(4) A. Schrauf, Wiedemann's Annalen T. 27, p. 300. Anno 1886.

(1) Nasini—Sulla rifrazione molecolare ecc. p. 132.

qui ne siano state fatte molte e disfatte anche più, dal lato fisico sperimentale non so davvero a quale delle due formule debba darsi la preferenza: infatti se in alcuni casi la formula n^2 dà risultati assai migliori della formula n, in altri invece è questa che assai meglio corrisponde.

Tutti i lavori che si sono eseguiti mi hanno dato completamente ragione: senza citare qui di nuovo le esperienze a cui accennai nella mia nota del 1887 ricorderò come il prof. Quincke nella sua memoria intitolata: *Sulle variazioni del volume e degli indici di rifrazione dei liquidi sotto la pressione idrostatica*, giunge alla conclusione che la sola formula n dà risultati attendibili: le differenze che si hanno per essa tra i valori calcolati e i trovati rientrano addirittura negli errori di osservazione: questa espressione si mantiene assolutamente costante anche per grandi variazioni della pressione a cui è sottoposto il liquido (1), mentre ciò non avviene per la formula così detta teorica.

Ed il prof. Ketteler stesso che nel suo lavoro *sopra una nuova teoria degli equivalenti di volume e di rifrazione* chiama scherzosamente una *meteora* la formula n^2, dice poi esplicitamente in altra memoria che, delle diverse espressioni proposte per il potere rifrangente specifico, quella che mostra più regolarità e che risponde meglio alla pretesa costanza è la formula di Landolt e Gladstone (2)

Il Weegmann nella sua memoria *Sulla rifrazione molecolare di alcuni etani e etileni bromurati* (3) dice che dalla ispezione delle tavole in cui sono consegnate le sue esperienze non risulta il vantaggio della formula n^2: in alcuni casi anzi, specialmente per il tetrabromuro di acetilene, la rifrazione molecolare trovata colla formula n coincide assai meglio con quella calcolata. Ed anche se si considerano i resultati ottenuti dal Knops (4) e riportati nel suo

(1) Quincke, Wiedemann's Annalen T. 19, pag. 401, Anno 1883.

(2) E. Ketteler, Experimentaluntersuchung über das Refractionsvermögen der Flüssigkeiten zwischen sehr entfernten Temperaturgrenzen. Wiedemann's Annalen T. XXXV, pag. 699. Anno 1888.

(3) R. Weegmann. Ueber die Molekularrefraktion einiger gebromter Aethane und Aethylene und über den gegenwärtigen Stand der Landolt-Brühlschen Theorie—Zeitschrift für phys. Chemie T. II, pag. 218 e 257. Anno 1888.

(4) C. Knops, Inaugural Dissertation. Bonn. Universitäts-Buchdruckerei, 1887.

lavoro *Sulla rifrazione molecolare degli isomeri acidi fumarico e maleico, mesaconico citraconico e itaconico e del tiofene,* è facile vedere che nessuna ragione c'è di dare la preferenza alla formula n^2.

E tanto è vero questo che il Prof. Ostwald (4) nel suo bellissimo libro: *Grundriss der allgemeinen Chemie,* pubblicato in questi giorni così si esprime riassumendo la questione: *Rimane quindi incerto a quale delle due formule debba darsi la preferenza per lo scopo chimico stechiometrico.* Egli seguita poi a dire che del resto ciò è di piccola importanza giacchè le relazioni generali che valgono per l'una formula valgono anche per l'altra e soltanto sono cambiati i valori numerici delle costanti. Ed in ciò veramente io non posso andare d'accordo che in parte col professore Ostwald, dal momento che egli sembra volere includere tra le relazioni generali anche, almeno come prima approssimazione, le regole del Brühl. Ora se si ammette, come l'Ostwald ammette e come naturalmente ammetto io, che non c'è ragione nessuna di preferire nella chimica fisica l'una formula all'altra, restano senza dubbio come io ho sempre sostenuto, le conclusioni fondamentali che il Gladstone e il Landolt dedussero dalle loro esperienze e quelle analoghe che si possono trarre dai lavori del Brühl e dai miei, ma delle regole vere del Brühl non resta proprio niente perchè con la formola n anche per i derivati del benzolo a catene laterali sature, anche per sostanze a dispersione piccolissima come quelle studiate dal Weegmann e dallo Knops, si hanno differenze enormi tra i valori calcolati e i trovati e di più, come è noto, si ha il fatto, stranissimo secondo il Brühl e non conciliabile colle sue teorie, che il triplo legame fa aumentare meno di quello doppio il potere rifrangente molecolare. Del rimanente di ciò si era ben accorto il Brül il quale, non appena comparsi i miei lavori, si affrettò a rigettare per sempre la formula n, che pure a lui aveva servito per stabilire le sue leggi.

Sopra un altro punto ancora io insistei. Io dissi che, date tutte queste incertezze. l'applicazione delle regole del Brühl a determinare la così detta costituzione dei composti organici nei casi dubbi non poteva condurre che a resultati assai poco sicuri, a formule di struttura assai problematiche.

(4) W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie. Leipzig, Verlag von W. Engelmann 1889, pag. 108.

Il Brühl appunto per dimostrare l'utilità e la verità delle sue leggi tentò di farne una larga applicazione alla chimica organica; se mediante le sue regole si fosse riusciti a determinare la vera costituzione di molti composti e le formule proposte fossero poi state confermate dalle indagini chimiche, senza dubbio ciò avrebbe parlato molto in favore alle leggi stesse. Egli studiò otticamente i terpeni (1), ma pur troppo, malgrado che questi composti abbiano una dispersione minore di quella dell'alcool cinnamico, i risultati di tale applicazione furono infelicissimi, come ha mostrato nei suoi interessanti studi il Wallach (2): non una quasi delle conclusioni nuove a cui mediante le indagini ottiche era giunto il Brühl fu trovata giusta dal Wallach, il quale non crede che il metodo refrattometrico possa essere di grande utilità per decidere sulle questioni di costituzione, ma che possa anzi facilmente condurre a conclusioni erronee. Nè quelle che si traggono a proposito del tiofene studiato per la prima volta dallo Scala e da me nel 1886 (3) e poi dallo Knops nel 1887 al solito senza conoscere i nostri lavori, sono tali che si accordino colla formula generalmente ammessa. Altra volta ebbi occasione di mostrare quali formule strane per alcuni composti era costretto ad ammettere, in base alla rifrazione, il sig. Kanonnikoff. Del rimanente tutte le volte che per assegnare la formula di costituzione ad un composto ci si è voluto basarsi esclusivamente sulle sue proprietà fisiche, i resultati sono stati sempre pochissimo soddisfacenti: basterà accennare alle formule dedotte dal Thomsen fondandosi sulla termochimica, delle quali il prof. Brühl fece una critica così dotta ed acuta.

Veniamo ora al punto fondamentale e alle esperienze del dottor Costa. Ammesso pure per un istante che sia la dispersione un'influenza perturbatrice, che la formula n^2 sia da preferirsi alla formula n, è vero il fatto fondamentale ammesso dal Brühl che le divergenze si manifestano sempre per composti aventi altissima di-

(1) Berl. Ber. *21*, p. 145 e 457—Anno 1888.

(2) Wallach; Ueber die Benutzbarkeit der Molecularrefraction für Constitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe. Liebig's Annalen. Bd. *245*, pag. 191 Anno 1888. Vedi anche gli altri lavori pubblicati dal Wallach negli Annali di Liebig.

(3) Nasini e Scala. Sulla rifrazione molecolare dei solfocianati, degli isosolfocianati e del tiofene. Rendiconti dei Lincei. Anno 1886.

spersione, che le divergenze si manifestano sempre più quanto più cresce la dispersione?

Io mostrai che no e mostrai ancora, come dirò fra poco, che per serie intere si aveva costante il fatto che per determinate modificazioni nella molecola diminuiva la dispersione e cresceva il disaccordo fra l'esperienza e il calcolo. Inoltre feci vedere come il disaccordo si ha anche per composti aventi dispersione assai piccola, minore di quella dell'alcool cinnamico che è data dal Brühl come limite, sotto il quale le sue leggi si dovrebbero verificare completamente e si potrebbero perciò con sicurezza applicare a risolvere i problemi di costituzione chimica. Oltre gli esempi addotti allora altri ne posso ora addurre togliendoli dai recenti lavori già citati del Knops e del Weegmann.

Il Knops oltre il tiofene studiò gli eteri degli acidi fumarico e maleico, mesaconico, citraconico ed itaconico, tutti composti che hanno una dispersione assai, assai minore di quella dell'alcool cinnamico: nondimeno per gli eteri etilici degli acidi fumarico e mesaconico trovò differenze di 1, 19 e 1, 35 per la formula n e di 0, 96 e 0, 89 per la formula n^2, ossia differenze che corrispondono più che alla metà del valore attribuito al doppio legame, tali cioè da lasciare incerti sulla costituzione. Il Knops ammette che tali differenze possano derivare da impurezze, dalla poca sicurezza delle costanti fondamentali e da altre cause: tutto questo starà bene, ma allora a che scopo fare delle esperienze per appoggiare o combattere una teoria quando a priori si sa che dalle esperienze non si potrà dedurre nulla? Il fatto è che tali differenze si riscontrano anche per composti pochissimo dispersivi. E del resto il Knops stesso crede che esse accennino a diversità di struttura sulle quali la teoria del Brühl non può dirci niente. Il Weegmann studiò alcuni derivati bromurati dell'etano e dell'etilene e si occupò espressamente della teoria di Landolt e Brühl. Anch'egli ebbe che fare con composti pochissimo dispersivi, nondimeno tra i valori calcolati e i trovati trovò differenze notevoli: così per il dibromuro di acetilene le differenze salirono a 1,62 (n) e 1,44 (n^2) e per il tribromoetilene a 1,16 (n) e 0,98 (n^2): inoltre anche egli constatò, fatto che dice molto contro le teorie del Brühl, che talora di due isomeri quello con dispersione minore presenta delle differenze assai più grandi che l'altro ed anche as-

solutamente notevoli. Limitandosi ai composti da lui studiati il Weegmann conclude che: *In fondo la teoria di Landolt-Brühl vale anche per queste sostanze bromurate aventi un potere rifrangente e un peso specifico straordinariamente elevato. Nondimeno tra le rifrazioni molecolari trovate e quelle calcolate ci sono delle differenze che la teoria sino ad oggi non può schiarire* (1). Altra eccezione notevole troviamo pei nel fatto scoperto dal Bleekrode (2) cioè che l'etilene liquefatto ha un potere rifrangente tale che condurrebbe a negare in esso le presenza di un doppio legame, giacchè la sua rifrazione molecolare trovata è 8,99 (Riga D, formnla n^2), mentre quella calcolata come se non ci fosse legame oleffinico è 8, 94. Insomma più che il materiale esperimentale si accumula e più si mostrano le eccezioni, anche in quelle serie che sembrava che meno ne dovessero manifestare. Ma più che tali eccezioni scelte a caso nelle varie serie della chimica organica e dai lavori di esperimentatori diversi mi sembra che abbia importanza il fatto da Bernheimer e da me scoperto sino dal 1884 che per serie intere, passando da un termine all' altro diminuisce costantemente la dispersione mentre si vanno facendo più forti quelle tali differenze: tanto poco la dispersione agisce come perturbatrice! Ecco quello che io diceva nella mia seconda nota *Sulla rifrazione molecola-*

(1) Il Weegmann parlando delle objezioni da me sollevate alla teoria di Landolt-Brühl, come egli la chiama, dice che esse riposano sul fatto da E. Wiedemann e da me constatato che la rifrazione atomica dello zolfo non è costante e sull'osservazione da me fatta che le due formule n e n^2 non conducono agli stessi resultati. Evidentemente il Weegmann ha frainteso quello che io ho detto: ben altre sono le mie objezioni. Quanto alla rifrazione atomica dello zolfo, di cui mi sono occupato e mi occupo, essa non ha nulla che fare colla rifrazione atomica del carbonio: al più posso aver detto che le regole che si volevano applicare al carbonio non erano applicabili allo zolfo. Quanto poi al fatto che le due formule non conducano agli stessi resultati io gli detti e gli dò ancora una certa importanza: in primo luogo il Landolt stesso mostra di attribuirgliene; in secondo luogo poi, dal momento che è provato che le due formule hanno lo stesso valore è certo che non si saprebbe a quale delle due attenersi quando si volesse farne un'applicazione alla chimica. A proposito del lavoro del Weegmann debbo far notare che tutto ciò che egli dice in riguardo della costante B della formula di Cauchy, che cioè è erroneo di prenderla come misura della dispersione ma che invece bisogna prendere il quoziente $\frac{B}{d}$, io l'aveva già detto nella mia Nota *Sulla rifrazione molecolare* ecc. (loco citato, p. 133).

(2) Proc. R. Soc. London 37, 339, 362. Anno 1884.

re delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo (1). Dopo avere riportato in una tabella i poteri rifrangenti molecolari del benzolo, del fenolo, della naftalina, dell'α-naftolo e di alcuni loro omologhi io mi esprimeva cosi. *In tutti questi esempi si ha costante il fatto che aggiungendosi a un nucleo aromatico una catena laterale satura, la dispersione diminuisce e cresce invece il disaccordo tra la esperienza e il calcolo, o, in altri termini il potere rifrangente aumenta. Riesciamo così artificialmenle a liberarci dalla dispersione lasciando intatto il tipo del composto, ma i resultati sono ben diversi da quelli che si dovrebbero avere secondo il prof. Brühl!*

Sembrò a me l'argomento assai persuadente giacchè dal modo in cui variavano la dispersione ed il potere rifrangente si poteva prevedere con una certa facilità che si sarebbero potuti ottenere artificialmente dei composti a dispersione assai piccola, più piccola di quella dell'alcool cinnamico e che pur nondimeno avrebbero offerto differenze notevolissime anche per la formula n^2, differenze dello stesso ordine di quelle già dal Bernheimer e da me constatate per molti derivati naftalici a dispersione elevata. Però, se io misi in evidenza questo speciale andamento della dispersione e della rifrazione e ne dedussi che esse non erano proprietà correlative, nel senso che era necessario di ammettere al Prof. Brühl, non potei dal lato esperimentale completare la mia prova, giacchè tutti i composti ai quali mi riferii o avevano una dispersione maggiore di quella dell'alcool cinnamico, o se l'avevano minore, le differenze per le rifrazioni molecolari, pur variando nel modo sopra indicato e superando straordinariamente gli errori di osservazione, non raggiungevano mai il valore di un doppio legame. Cosicchè il prof. Brühl nel modo stesso che diceva di non dare importanza al fatto, pur da me constatato, che, aumentando la temperatura, diminuisce per molti composti il potere dispersivo e aumenta il potere rifrangente e quel tale disaccordo (2), così avrebbe potuto mostrare di non dar valore a questo fatto dicendo che si tratta di piccole differenze e che *nessuno del resto ha mai ammesso una proporzionalità tra il potere rinfrangente ed il potere dispersivo!*

Il D.r Costa (3) si propose di completare esperimentalmente la

(1) Loco citato, p. 168. Gazzetta chim. it. T. XVII, p. 60.

(2) Vedi la memoria di Nasini e Bernheimer citata sopra.

(3) Loco citato, pag. 480.

mia dimostrazione e di *esaminare se realmente nella maggior parte dei casi si verifica ciò che era stato ammesso dal Prof. Nasini, cioè che, quando al nucleo fondamentale benzolico o naftalico si aggiungono delle catene laterali sature, sia direttamente saldandosi carbonio a carbonio, sia per l' intermezzo dell' ossigeno fenico, aumenta il potere rifrangente, e per conseguenza si fa più grande il disaccordo tra i valori calcolati secondo il Brühl e quelli trovati e nel medesimo tempo il potere dispersivo diminuisce.... Credetti possibile, scegliendo opportunamente i composti da studiarsi, di dimostrare in modo evidente che vi sono delle combinazioni aventi potere dispersivo più piccolo di quello dell' alcool cinnamico e che pur nondimeno si allontanano moltissimo dalle regole del Prof. Brühl e che queste combinazioni si possono avere a piacere, prevedendosi sino ad un certo punto a priori quale sarà il loro potere rifrangente e dispersivo.... Io pensai di preparare dei composti, specialmente degli eteri fenolici e naftolici in cui il gruppo collegato con l' ossigeno fenico fosse, più che possibile, ricco in carbonio. In tal modo credetti possibile di ottenere degli eteri fenolici e naftolici di una dispersione minore di quella dell' alcool cinnamico e di un potere rifrangente tale che il disaccordo tra le regole del Brühl e i risultati esperimentali fosse del tutto evidente.* Il Costa studiò gli eteri amilici del timolo, dell' eugenolo, della resorcina e dell' α e β naftolo; inoltre esperimentò anche sopra il díisoamilbenzolo e trovò una conferma completa di quanto egli aveva preveduto.

Lasciando da parte il diisoamilbenzolo che pure conferma quanto io aveva detto, giacchè avendo un potere dispersivo minore di quello del benzolo soddisfa assai meno di questo alle regole del Brühl, pur non offrendo grandissime differenze, parlerò degli eteri amilici studiati dal Costa.

Non posso fare di meglio che citare integralmente le conclusioni a cui egli è giunto. — *Venendo agli eteri è facile vedere come essi confermano nel modo il più completo quanto aveva sostenuto il Nasini e nel tempo stesso quanto io aveva supposto nel cominciare il lavoro. L' etere amilico del timolo ha un potere dispersivo assai minore di quello del timolo, ma mentre per il timolo la differenza tra il valore trovato e il calcolato era di 1,19 (formula n) e di 0,19 (formula n²) pel suo etere amilico si hanno invece differenze di 2,7 e 1,11, differenze equivalenti presso a poco al valore di un doppio legame*

Di più il potere dispersivo supera di pochissimo quello dell' alcool cinnamico, cosicchè ad esso le regole del Brühl dovrebbero potersi applicare.

Per l' amil-eugenolo poi si ha addirittura un potere dispersivo piccolissimo, minore di quello dei derivati del benzolo a catena laterale satura, eppure le differenze tra i valori calcolati ed i trovati equivalgono ad una volta e mezza il valore di un doppio legame con la formula n ed a quello di un doppio legame per la formula n^2: lo stesso è a dirsi per la diamilresorcina.

Per ambedue questi composti secondo il Brühl, le sue regole si potrebbero applicare con sicurezza: applicandole bisognerebbe modificare la loro formula che è, come è noto, stabilita con tutta certezza chimica.

Ed anche gli eteri amilici dei due naftoli hanno un potere dispersivo assai piccolo, assai più piccolo di quello del naftolo e degli eteri omologhi inferiori e nondimeno le divergenze tra i valori calcolati e i trovati si sono rese sempre più grandi. Si nota anzi una regolarità nella diminuzione del potere dispersivo e nello accrescimento del potere rifrangente, andando dal naftolo al suo etere amilico: si potrebbe anzi con tutta probabilità prevedere quale sarà il composto della serie omologa per cui si avrà un potere dispersivo minore di quello dell' alcool cinnamico ed un potere rifrangente molecolare maggiore di quello calcolato per due o più doppi legami, anche per la formula n^2; del resto poi è adesso dimostrato, come era già stato sostenuto dal Nasini, che la formula n^2 non è da preferirsi affatto alla formula n: nè per considerazioni teoriche, nè per considerazioni pratiche.

Mi sembra quindi di potere concludere:

Che realmente per serie intere si possono introdurre modificazioni tali nella composizione delle sostanze da fare aumentare il potere rifrangente e nel tempo stesso diminuire il potere dispersivo: sì l' aumento dell' uno che la diminuzione dell' altro offrono una certa regolarità quando si comparano sostanze, strettamente omologhe.

Notisi bene che con questo non intendo enunciare nessuna legge, mi limito a constatare un fatto che in alcuni casi, come p. es. nella serie dei naftoli, si verifica con abbastanza regolarità.

Stando così le cose non si può affatto ammettere che sia la dispersione una influenza perturbatrice come la vorrebbe il Brühl e nemmeno si può ammettere che le regole da lui date si verifichino sempre per composti aventi dispersioni minori di quella dell'alcool cin-

nanico, giacchè io ho potuto prevedere l'esistenza di composti per cui si sarebbe avuta dispersione minore e disaccordo completo e questi composti ho potuto realmente preparare.

Questo lavoro del Costa mi sembra che risolva completamente la questione dal lato sperimentale, se pur v' era bisogno di esperimenti per provare la fallacia delle regole del Brühl. Ho già riportato sopra le opinioni del Knops e del Weegmann che pure alla teoria del Brühl si mostrano favorevoli. Il Wallach come conseguenza ultima dei suoi lavori (1) trae che: *l' osservazione e la teoria non vanno completamente d' accordo e che è ben possibile che le differenze che mostrano le diverse specie di terpeni in riguardo alla loro rifrazione molecolare non dipendano* UNICAMENTE *dal maggiore o minor numero dei legami etilenici, ma che prescindendo da questi legami, il modo speciale di collegamento degli atomi di carbonio possa influire sul potere rifrangente.* Il Ketteler è anche più reciso e dice che il resultato finale di tutti questi calcoli per la chimica è sempre stato lo stesso e che, malgrado le nuove distinzioni dei doppi e tripli legami, non si hanno che grossolane approssimazioni. E che tutte le eccezioni alle pretese regole abbiano gettato su tutto questo genere di ricerche un discredito, a dire il vero eccessivo e perciò non giusto. è facile rilevarlo da quello che dice il D.r A. Berliner nel suo lavoro—*Sulla rifrazione molecolare dei composti organici*—lavoro eseguito sotto la direzione del professor O. E. Meyer. Dopo aver mostrato che a seconda del modo in cui si fanno i calcoli si viene ad ammettere o a negare nel carvacrol la presenza dell'ossigeno aldeidico, egli soggiunge (2):

Di quale utilita per la scienza è sino ad oggi la teoria della rifrazione molecolare? Essa si fonda sopra calcoli falsi e non permette nessuna conclusione sicura, il suo valore è quindi assai piccolo sin qui per delle rigorose ricerche scientifiche.

E più oltre concludendo così si esprime:

Quando l'esperienza e la teoria vanno così di rado d'accordo mentre le osservazioni sono così esatte e qnando finalmente bisogna ricorrere all'aiuto di formole inesatte per ottenere una certa approssima-

(1) O. Wallach Ueber die Molecular refraction dea Camphens. Liebig's Annalen T, *252*, p. 140. Anno 1889.

(2) A. Berliner—Zur Molecularrefraction organischer Flüssigkeiten. Inaugural-Dissertation. Breslau. Druck von S. Lilienfeld. Anno 1886.

zione, che non sembra fondata sulla natura vera del fatto, allora la Fisica è autorizzata a dichiarare come appena accettabile la teoria nella sua forma attuale, o per lo meno a contestarle il diritto di decidere sulla costruzione di una formula di struttura.

Certamente le conclusioni del Berliner sono eccessive e le ho riportato solo per mostrare come talora, quando si vuole troppo insistere sopra una teoria non ben fondata e chiamare leggi delle regole che non si verificano che in un limitato numero di casi, e queste si vogliono sostenère contro l'evidenza dei fatti, non si fa altro che gettare il discredito sopra tutto un campo di ricerche interessantissime e fruttuose. La quistione mi pare che stia adesso nei termini in cui vien posta dal prof. Eilhard Wiedemann nel suo articolo—*Luce*—del Dizionario del Ladenburg, e dal prof. Ostwald nel suo Trattato di Chimica generale, che è ormai il Libro per eccellenza, per coloro che coltivano la Chimica fisica. Il Wiedemann nel suo articolo, che è una monografia completa ed insieme una eccellente rivista critica di tutti i lavori fatti sulla rifrazione, dopo aver riportato tutti i numeri che hanno servito al Brühl a stabilire le sue leggi, fa le seguenti osservazioni (1):

Da questi numeri resulta che effettivamente alla presenza di un legame etilenico corrisponde un aumento; se però questo è anche approssimativamente costante è un'altra questione. Il Brühl crede di poter dedurre dai numeri che l'incremento di rifrazione per un legame etilenico è presso a poco costante cioè 1, 8. Egli fonda la sua conclusione sul valore medio dell'incremento: infatti nelle tre serie (oleffine con un solo legame, oleffine con due doppii legami, derivati del benzolo) *gli incrementi stanno all'incirca tra loro come i numeri 1, 2, 3. Ma se non si considera la media, ma bensì i singoli numeri, si vede che questa conseguenza è da accettarsi solo con grande cautela.*

Non sembra ammissibile di spiegare le deviazioni dalla media attribuendole ad errori di esperienza, che non possono nemmeno spiegare le grandezze delle divergenze. Il più piccolo incremento di rifrazione per tre legami etilenici è quasi uguale al più alto per due, 4,49 *e* 4,07. *Gli estremi valori per tre legami etilenici* 4,49 *e* 6,51 *differiscono tra di loro per un numero maggiore di quello che rappresenta il valor medio di un legame etilenico.*

(1) Ladenburg—Handwörterbuch der Chemie—Breslau, Verlag von Eduard Trewendt. Vol. 6. Anno 1888, p. 471 e 479.

Non molto diverse da queste erano le osservazioni che Bernheimer ed io facemmo nella nostra memoria—*Sulle relazioni esistenti tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici*—pubblicata nel 1884 a proposito appunto del valore del doppio legame.

Il prof. Ostwald dopo avere riassunto tutto il pro e il contro la teoria di Brühl seguita dicendo (1): *Non si può dire per conseguenza che la questione degli equivalenti di rifrazione sia giunta nemmeno a un principio di conclusione. La somma di tutte le ricerche sin qui fatte si può riassumere dicendo, che per combinazioni analoghe l' equivalente di rifrazione del composto si può riguardare come la somma di determinati equivalenti di rifrazione degli elementi componenti, i quali equivalenti però variano da gruppo a gruppo.* Il prof. Ostwald poi chiude in questo modo il suo capitolo—*Sulla rifrazione dei liquidi:*

Bisogna concludere che alle teorie ottiche non si può accordare per ora nessun valore per decidere sulle questioni di costituzioni, quando si tratta proprio di determinare la costituzione di un composto (doppi legami e simili). Però la determinazione degli equivalenti di rifrazione è un mezzo eccellente per riconoscere se una sostanza appartiene a un determinato gruppo.

E tali conclusioni sono presso a poco quelle che aveva sempre dedotte con sì preciso metodo scientifico il Gladstone dai suoi lavori; e sono quelle, che già enunciate dallo Schrauf sino dal 1863, furono di recente da lui riaffermate.

Gli idrocarburi formano una serie i cui termini più alti possono essere (nel senso ottico) dedotti dai più bassi per un progressivo aumento del carbonio con una crescente condensazione (vale a dire valore ottico maggiore) proporzionale alla quantità del carbonio stesso (2).

E conclusioni del tutto analoghe a quelle dell' Ostwald sono pure quelle colle quali Bernheimer ed io chiudemmo il nostro lavoro sui derivati della naftalina, che io ripetei in risposta alle objezioni che fece il Brühl alle mie critiche e che riporto ancora una volta integralmente perchè mi sembra che anche oggi esse riassumano lo stato attuale della questione.

(1) Ostwald—Lehrbuch der allgemeinen Chemie, T. I, p. 449 e 457.

(2) Schrauf—Loco citato e Pogg. Ann. *119*. p. 561. Ann. 1863.

Dai fatti questo solo sembra resultàre con evidenza che la rifrazione molecolare dei composti organici, cresce quanto più il composto va facendosi ricco in carbonio, ma i valori numerici degli aumenti non stanno in nessuna relazione semplice coi cambiamenti avvenuti nelle formule di struttura.

Io sono di opinione che l'accumularsi di tante leggi o regole spesso contraddicentesi l'una coll'altra, spessissimo non valevoli che per due o tre sostanze, talora fondate, sopra differenze numeriche che rientrano negli errori di osservazione, e alle quali pur troppo vorrebbero ora aggiungersene delle altre (1), non faccia che intralciare il cammino alle rigorose ricerche scientifiche. È un fatto che malgrado il grandissimo numero di esperienze, malgrado l'esattezza che è possibile raggiungere nella determinazione del potere rifrangente specifico *nessuna dottrina chimica fisica,* come dice il Ketteler, *riposa sopra una base così poco sicura e teoricamente e esperimentalmente come l'attuale teoria dei così detti equivalenti di rifrazione.*

Roma, Novembre 1889.

Sul potere riduttore dei microrganismi.
Seconda comunicazione;

pei Dottori L. DE BLASI e G. RUSSO TRAVALI

Nel volume XIX della Gazzetta chimica, fascic. VIII, il dottor Leone pubblicava alcune osservazioni al nostro lavoro " sul potere riduttore dei microrganismi ", (2) affermando che noi *non abbiamo osservato alcun fenomeno di nitrificazione perchè in alcuni casi non abbiamo raggiunto le condizioni necessarie a che avvenga l'ossidazione dell'ammoniaca, ed in secondo luogo, perchè in altri casi, seppure le avessimo raggiunte, i liquidi di cultura troppo diluiti fecero sì che le trasformazioni sfuggissero alla sensibilità dei reattivi.*

(1) Vedi il lavoro di E. Conrady-Berechnung der Atomrefraktionen für Natriumlicht. (Zeitschrift für physikalische Chemie—T. III, p. 220—Anno 1889).

(2) *Gazzetta chimica italiana,* t. XIX, 1889-p. 440

Per la prima parte è da osservare che noi, modificando l'esperimento, abbiamo cercato di metterci nelle condizioni più favorevoli, perchè questa funzione di nitrificazione avvenisse. Però come fatto da noi osservato si ebbe che 27 specie di microrganismi, attaccando la molecola dell'albumina, danno come prodotto finale ammoniaca, che rimase sempre tale dopo più di quattro mesi, anche cambiando le condizioni dell'esperienza sino ad avere mezzi poverissimi ed in presenza costante dell'ossigeno atmosferico.

Questo potere riduttore è stato prima di noi osservato da altri sperimentatori, e ricordiamo anche ora i due lavori allora citati del Frankland (1) e del Warington (2), che più degli altri si avvicinano al nostro, avendo essi, come noi, sperimentato con germi definiti ed in presenza di sostanza organica (pappa di carne l'uno, peptone l'altro). Fu con meraviglia quindi, che abbiamo visto il dottor Leone muovere delle obbiezioni al nostro lavoro senza neanche citare quelli dei due mentovati autori, non tenendo conto, che i suoi argomenti messi avanti per distruggere i nostri risultati, dovrebbero anche scuotere il fatto osservato da Frankland per 32 e da Warington per 24 specie di microrganismi. Infatti il Warington nelle sue conclusioni dice " che per quanto i microrganismi fossero coltivati in " soluzioni della più svariata composizione allo scopo di stabilirne " la capacità di ossidazione, tuttavia in nessun caso ottenne con " certezza un risultato positivo. " Ed il Frankland più recisamente si esprime: " nessuno dei microrganismi esaminati dopo 40 giorni " fu capace di ossidare l'ammoniaca in acido nitroso o nitrico, in " un mezzo contenente cloruro ammonico. " Ed in questo stesso lavoro, pubblicato nell'aprile 1888, il Frankland in seguito ad analisi quantitative conclude anche " che la formazione dell'ammoniaca " dipende dalla decomposizione della sostanza organica e che l'acido " nitrico originario, contenuto sotto forma di nitrato di calcio, era " solo in parte ridotto in acido nitroso e mai in ammoniaca. " Relativamente alla troppo diluizione del mezzo facciamo notare al dottore Leone, che anche in mezzi così diluiti, noi abbiamo costantemente osservato la reazione dell'ammoniaca. Or essendo questa assai meno sensibile di quella dell'acido nitrico e dell'acido nitroso,

(1) *Iournal of the chemical society—London* N° CCCV-Aprile 1888
(2) *Allgemeine Wiener medicinische Zeitung* N° 40-20 Novembre 1888.

non vi ha ragione di credere che queste due ultime abbiano potuto sfuggirci, quando era ben evidente la presenza dell'ammoniaca.

Di guisa che noi, senza tema di essere smentiti, asseriamo che le 27 specie di microrganismi da noi studiate, nel decomporre la molecola dell'albumina, danno, come ultimo prodotto di trasformazione dell'azoto, soltanto ammoniaca.

Questi risultati da noi ottenuti, in armonia a quelli del Warington e del Frankland, ci portarono ad ammettere, contrariamente all'opinione del dottor Leone, che l'azione dei germi sia un'azione riduttrice e non ossidante e che quindi la nitrificazione sia un fatto chimico e non un fatto biologico, però aggiungevamo: " la trasformazione della sostanza organica in inorganica è un fenomeno troppo complesso e non da attribuirsi ad uno o due germi, ma è invece il risultato dell'azione combinata dei germi aerobi e degli anaerobi. Difficilissimo sarebbe pertanto il potere sperimentalmente studiare tutti i momenti e le varie condizioni di una funzione così complessa. I lavori da laboratorio non possono che spiegare in parte il fenomeno, molto più quando, con lo specializzare l'azione di ciascun germe, non si viene a tener conto delle condizioni di concorrenza vitale, di incompatibilità alla vita tra le varie specie e di mille altre condizioni, che forse sconosciamo. " Che la nitrificazione possa chimicamente avvenire, crediamo non vi sia alcuno che lo metta in dubbio.

Un fatto ordinario, che serve anche come esperienza di scuola, è quello che il biossido di azoto in presenza dell'ossigeno atmosferico si trasforma in ipoazotite, la quale in contatto all'acqua si converte in acido nitrico e nitroso, fatto pel quale i chimici non sono alieni dal considerare l'ipoazotite come l'anidride mista nitroso-nitrica. E questa reazione avviene in modo così rapido da non poter certamente pensare all'intervento dei germi atmosferici.

Sino a quando si riteneva che le piante assimilassero l'azoto soltanto allo stato di nitrati e di nitriti, la nitrificazione era considerata come una funzione benefica della natura, che provvedendo alla trasformazione della sostanza organica in inorganica, producesse la circolazione della materia dal regno animale al regno vegetale; ma oggidì è dimostrato, che le piante assorbono l'azoto atmosferico (1) non solo, ma si sa che oltre che dai nitrati e dai

(1) *Comptes rendus*-T. CIX, p. 349.

nitriti le piante possono prendere l'azoto dai sali ammoniacali. In un lavoro recentissimo pubblicato dal Laurent negli annali dell'Istituto Pasteur (1) sul valore comparativo dei nitrati e dei sali ammoniacali come alimento del lievito di birra e di qualche altra pianta, l'autore viene alla seguente conclusione: " dal punto di vista " dell'economia della natura, la produzione dei nitrati ci sembra " un fenomeno superfluo, anche dannoso, poichè le piante, che si " nutrono di nitrati, debbono ridurre questi sali per prepararne " delle combinazioni ammoniacali adatte all'assimilazione. Se la ni- " trificazione esiste, essa non è, come sovente si crede, un mezzo " di preparare la nutrizione delle piante vascolari. "

Caduto così il pregiudizio della necessità della nitrificazione da parte dei microrganismi, per rappresentare la loro missione provvidenziale, la nostra ipotesi diviene più accettabile; ma siccome si può obbiettare che le nostre conclusioni si appoggiano sulla esperienza di circa settanta microrganismi, che per un caso sono di natura riduttrice, mentre ve ne possono essere altri ossidanti, fra i quali quelli che si trovano comunemente nell'acqua, abbiamo voluto ripetere l'esperienza, seguendo fedelmente le prescrizioni del dottor Leone, nella speranza di potere osservare il fenomeno dell'ossidazione e per mezzo delle culture a piatto isolare ed identificare quei dati microrganismi ossidanti.

Abbiamo preso due palloni di vetro, contenenti ciascuno un litro di acqua di fonte, ed aggiunte ad ognuno sei gocce di gelatina, li abbiamo abbandonati a loro stessi. Parimenti, siccome nel lavoro pubblicato dal Leone nel 1886 (2) si parla di una goccia di gelatina in un litro di acqua, in altri due palloni, contenenti un litro d'acqua per uno, abbiamo messa una goccia di gelatina (5 agosto).

Prima di tutto fu nostra cura esaminare l'acqua di fonte e non vi abbiamo notato altro che minime tracce di acido nitrico.

Sin dal giorno stesso cominciammo nell'acqua di tutti e quattro i palloni a ricercare sistematicamente l'acido nitrico, l'acido nitroso e l'ammoniaca.

La reazione dell'*acido nitrico* si accentuò di più al secondo e poi

(1) T. III, p. 362.

(2) *Gazzetta chimica Italiana*, Anno XVI, p. 503.

al terzo giorno e si mantenne seguendo le oscillazioni dell'acido nitroso.

Questo comparve fin dal secondo giorno e andò sempre crescendo sino al diciottesimo giorno e dopo cominciò a decrescere per scomparire totalmente al ventiduesimo giorno, tranne che in uno dei due palloni con sei gocce di gelatina, ove a tutto il trentunesimo giorno notossi la presenza dell'acido nitroso.

L'ammoniaca si rinvenne nel secondo giorno in taluni e nel terzo giorno in altri e andò crescendo in pari tempo che l'acido nitrico e nitroso diminuivano e rimase sola alla completa scomparsa di quest'ultimo, pur restando quelle piccolissime tracce di acido nitrico, che da principio forono constatate nell'acqua di fonte. L'ammoniaca, sin quasi al sessantesimo giorno ha segnato un leggiero aumento, e dopo si è mantenuta costantemente e nelle stesse proporzioni fino al giorno, in cui scriviamo (80° giorno).

Dietro questi risultati noi affermiamo ancora che il fenomeno della nitrificazione non sia da considerarsi come un fenomeno biologico, tanto più che non si conosce alcuna funzione biologica, la quale si espleti in un tempo maggiore di 60 giorni; poichè è cosa ben nota, come la putrefazione e in generale tutte le fermentazioni si esplicano in un tempo relativamente breve.

Nel nostro lavoro, per spiegarci la presenza dell'acido nitrico, osservata nei primi giorni, avevamo fatto l'ipotesi che esso derivasse da una piccolissima parte della sostanza organica; però il dottor Leone ci fa osservare, che probabilmente la presenza dell'acido nitrico da noi constatata con la reazione di Kopp, doveva attribuirsi invece alla riduzione in acido nitroso delle tracce di acido nitrico contenute nell'ittiocolla.

Infatti dalle analisi del dottore Petri risulta, che l'ittiocolla contiene gr. 0,13 % di acido nitrico.

Se si considera il limite massimo della reazione di Kopp per l'acido nitrico (1|200000) e si tien conto che in 10 cmc. di acqua distillata, ove mettevasi la goccia di gelatina, la proporzione dell'acido nitrico era di 1|1000000, risulta il fatto da noi osservato, che l'acido nitrico mancava nel primo giorno della nostra osservazione.

La presenza di esso nei giorni successivi, dice il dottor Leone, si deve al fatto che l'acido nitrico dell'ittiocolla era ridotto in parte

in nitroso e che la reazione di Kopp è più sensibile per l'acido nitroso che per l'acido nitrico.

Prima di rispondere a tale obbiezione abbiamo voluto verificare quale fosse la sensibilità di questa reazione, ed abbiamo visto che si ottiene anche quando l'acido nitroso era nelle proporzioni di 1|5000000 e quindi noi ammettiamo, che la reazione dell'acido nitrico da noi osservata era dovuta all'acido nitroso.

Questo fatto che dalla sostanza organica non si forma acido nitrico risultava indirettamente dalle esperienze del Frankland, il quale dimostrò, come sopra abbiamo detto, che l'acido nitrico contenuto sotto forma di nitrato di calcio si trasformava in nitroso, senza concorrere alla formazione dell'ammoniaca, dovuta esclusivamente alla sostanza organica.

E noi abbiamo ripetuto queste osservazioni del Frankland, dosando da un canto l'azoto contenuto nelle sei gocce di gelatina e dall'altro l'azoto ammoniacale contenuto nelle soluzioni dopo sessanta giorni.

Per dosare l'azoto di sei gocce di gelatina abbiamo determinato col metodo di Dumas la quantità di azoto contenuta in 36 gocce di gelatina; e l'abbiamo raccolto nell'azotometro di Schiff. La media dei risultati di due analisi fu di grm. 0, 005171.

La quantità di ammoniaca del liquido residuale dei palloni, che servirono per le nostre esperienze fu dosata col processo di Boussingault, modificato da Schloesing. Le soluzioni di acido solforico e di idrato potassico erano al decimo; come liquido indicatore ci servimmo della fenolftaleina.

La quantità di azoto ammoniacale trovata in un litro di acqua, fu di grm. 0, 00525. (1).

Siffatto risultato dimostra che tutto l'azoto della gelatina da noi adoperata, fu trasformato in ammoniaca, alla cui formazione non pigliò parte l'acido nitrico, che fu qualitativamente constatato fino agli ultimi giorni.

Con queste nuove esperienze noi non facciamo che ribadire quello che pubblicammo mesi addietro, non solo, ma nel campo dei fatti aggiungiamo qualche cosa di più; l'avere cioè verificato il potere

(1) Nè poteano esercitare influenza sui risultati di queste analisi le minime tracce di acido nitrico dell'ittiocolla, perchè se si considera la quantità di acido nitrico contenuto nelle sei gocce di gelatina da noi adoperata, si trova la piccolissima cifra di grm. 0, 00006 di acido nitrico, che è quasi trascurabile.

riduttore per tutti quei microrganismi, che accidentalmente trovavansi nell'acqua da noi usata, senza che ve ne fosse alcuna specie, che mostrasse un potere ossidante.

Crediamo quindi da parte nostra completamente esaurita la questione e ringraziamo il dottor Leone di averci fornito l'occasione di confermare con queste altre esperienze i fatti precedentemente osservati.

Istituto batteriologico della città di Palermo, Ottobre 1889.

Sopra alcune combinazioni organiche del solfo e loro costituzione;

Ricerche di ATTILIO PURGOTTI.

Le ricerche sull'argomento suddetto (1) vengono divise nelle seguenti cinque parti.

1. Azione dell'iposolfito di sodio sul cloruro di benzile.
2. Azione dell'iposolfito sul claranile.
3. Azione dello stesso sale sul cloruro di diazobenzel.
4. Azione del solfuro di sodio sul para ed ortodiazotoluol.
5. Costituzione della tioparatoluidina di Merz e Weith.

I. Azione dell'iposolfito di sodio sul cloruro di benzile.

L'azione che questo sale esercita sul cloruro di benzile era già stata l'oggetto di ricerche fatte da Otto (2) che ne aveva ottenuto

(1) Questo studio formò l'oggetto della dissertazione presentata alla facoltà di scienze dell'università di Ginevra per ottenere il diploma di laurea nelle scienze fisiche.

Ne presento un riassunto il più breve possibile, omettendo anche i risultati analitici che furon pubblicati insieme all'intero lavoro in quella circostanza.

(2) Zeit. für. chem. III, 251.

un corpo di cui non dà la costituzione, e che alla distillazione con SO^4H^2 gli aveva fornito del solfidrato di benzile, toluene, stilbene tionessal, e solfuro di tolallile.

Ripresi questo studio per stabilire la composizione sconosciuta di questo corpo bruno ed impuro di cui parla Otto.

Dopo vari tentativi riuscii ad ottenere una sostanza ben cristallizzata e pura.

Ecco come operai:

Scaldai in un pallone munito di refrigerante ascendente gr. 38 di iposolfito disciolto in 52 gr. d'acqua con gr. 20 di cloruro di benzile mescolato a gr. 40 di alcool.

Per l'ebollizione i due liquidi che si trovano separati in due strati s'intorbidano e si mescolano completamente.

La reazione è allora terminata.

Evaporai dolcemente a bagno maria fino a secchezza e ripresi il prodotto con alcool bollente.

Ottenni dopo conveniente purificazione dei piccoli cristalli bianchi, tabulari, madreperlacei, solubilissimi nell'acqua.

Le analisi eseguite concordano con la seguente formola:

$$C^6H^5 - CH^2 - S^2O^3Na.$$

La reazione perciò si può esprimere con questa equazione:

$$C^6H^5 - CH^2Cl + S^2O^3Na^2 = C^6H^5 - CH^2S^2O^3Na + NaCl$$

Ciò che non si disciogliева nell'alcool era infatti cloruro di sodio.

Questa nuova sostanza si può considerare come benziliposolfito di sodio.

Mantenuta lungamente nell'acqua bollente si decompone a poco a poco; e nel vapor d' acqua che si svolge si avverte distintamente lo odore di prodotti solforati; nel liquido si è ancora constatata la presenza dell'acido solforico.

Questa decomposizione si opera assai presto, se alla soluzione acquosa della sostanza si aggiunge acido cloridrico.

Per stabilire di qual natura fossero questi prodotti solforati riscaldai per circa tre quarti d' ora la sostanza con una soluzione acquosa allungata di acido cloridrico.

L'esperienza fu fatta in un palloncino munito di apparecchio a ricadere.

Al termine della operazione, al fondo del pallone si era deposto un liquido oleoso giallognolo le di cui proprietà corrispondevano esattamente a quelle del solfidrato di benzile.

Questa reazione mostra come, in questa nuova sostanza, il gruppo organico sia direttamente collegato ad un atomo di solfo.

La formola di costituzione adunque di questo sale dovrà scriversi in tal maniera:

$$SO^2 < \begin{matrix} S - CH^2 - C^6H^5 \\ ONa \end{matrix}$$

Ammettendo questa formola si spiega chiaramente la formazione indicata in solfidrato di benzile:

$$SO^2 < \begin{matrix} S - CH^2 - C^6H^5 \\ ONa \end{matrix} + H^2O = HS - CH^2 - C^6H^5 + SO^2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Questa maniera di vedere ha avuto anche una conferma dalle seguenti esperienze.

Ho sottomesso il corpo a una distillazione secca in una storta a bagno d'olio.

Si sviluppa anidride solforosa e distilla una sostanza cristallina fusibile a 65° e che fu riconosciuta sia per l'analisi sia per le sue proprietà, essere del bisolfuro di benzile.

Se però invece di distillaro a temperatura elevata si lascia la sostanza per lungo tempo a una temperatura di 100 a 105° il bisolfuro si allontana lentamente e si ha un residuo minerale costituito da ditionato di sodio.

La reazione potrà essere così espressa:

$$\begin{matrix} SO^2 < \begin{matrix} ONa \\ S - CH^2 - C^6H^5 \end{matrix} \\ SO^2 < \begin{matrix} S - CH^2 - C^6H^5 \\ ONa \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} SO^2ONa \\ | \\ SO^2ONa \end{matrix} + \begin{matrix} S - CH^2 - C^6H^5 \\ | \\ S - CH^2 - C^6H^5 \end{matrix}$$

Lo sviluppo dell'anidride solforosa che si ottiene allorchè si distilla ad alta temperatura è dovuto alla decomposizione del ditionato

La soluzione acquosa del benziliposolfito di sodio dà per doppia decomposizione i sali corrispondenti. Ho preparato il sale di argento che è una polvere amorfa, bianca; quello di mercurio che si presenta sotto la stessa forma; e quelli di bario e ammonio che sono cristallizati e che somigliano a quello di sodio.

È da rimarcarsi che se si fa bollire con il cloruro mercurico, una soluzione alcoolica diluita con poco d'acqua del sale di sodio non si forma il benziliposolfito mercurico ma una sostanza del tutto differente.

Questo corpo è il medesimo di quello che si produce allorchè si tratta il solfidrato di benzile con il cloruro mercurico la di cui formola è $C^6H^5 - CH^2 - SHgCl$. L'analisi ha dato cifre corrispondenti.

La reazione che ha fornito questo corpo deve procedere così:

$$SO^2<\begin{matrix}S - CH^2 - C^6H^5 \\ ONa\end{matrix} + HgCl + H^2O = SO^2<\begin{matrix}OH \\ ONa\end{matrix}$$
$$+ C^6H^5 - CH^2 - SHgCl + HCl.$$

Infatti nel liquido separato si ottiene la reazione dell'acido solforico.

Acido benziliposolforoso $C^6H^5 - CH^2 - S - SO^2OH$. Ho ottenuto questo acido libero corrispondente ai sali descritti, trattando un peso conosciuto di benziliposolfito di bario con la quantità necessaria di acido solforico diluito.

Ho evaporato il liquido in una campana ad acido solforico ed ho disciolto nell'etere le croste cristalline formatesi.

Si separarono dei piccoli aghi brillanti, incolori, cristallizzati in prismi romboidali obbliqui fusibili a 74-75°.

Questa sostanza possiede una reazione acida molto distinta e bollita con acqua si decompone rapidamente in solfidrato di benzile ed acido solforico. Si comporta del resto come il suo sale sodico.

II. — Azione dell'iposolfito di sodio sul cloranile.

Intrapresi queste ricerche conoscendo la facilità con la quale il cloranile reagisce con i solfiti e bisolfiti alcalini. Graebe e Hesse (1) ottennero in tal maniera l'acido dicloroidrochinondisolfonico e l'acido tiocronico.

Il cloranile mescolato con una soluzione concentrata di iposolfito sodico vi si discioglie a freddo con colorazione bruna scura.

Tal soluzione evaporata lentamente non cristallizza e dà per residuo un corpo nero amorfo.

(1) Annalen der Chemie, 124, 213 e 146, 1.

Se essa si fa bollire con acido cloridrico, dà un precipitato polverulento giallo verdastro.

Tal polvere è insolubile in tutti i liquidi generalmente impiegati, solo si discioglie leggermente nell'acetone da cui si deposita sotto forma di una crosta gialloverde non cristallina.

Si discioglie facilmente negli alcali con colorazione rossa e l'acido cloridrico la riprecipita di nuovo inalterata.

Questa sostanza contiene cloro e solfo.

Le varie analisi eseguite su diversi campioni non sono abbastanza esatte per poter stabilire con sicurezza la composizione di questa sostanza; esse purtanto potrebbero accordarsi con la formola seguente:

$$C^6(OH)^2\ Cl(SH)^3$$

Per stabilire se questa formola fosse giusta, tentai di ossidare questo nuovo corpo, nella speranza di poter trasformare i gruppi SH, se li conteneva, nel gruppo solfonico SO^3H.

Però i saggi fatti sia con l'acido nitrico diluito, sia con il permanganato di potassio riuscirono negativi, e nel primo caso ottenni acido ossalico e solforico, nel secondo solfato di potassio.

III.—Azione dell'iposolfito di sodio sul cloruro di diazobenzol.

Acido idrazinbenzolsolfonico — Solfuro, Bisolfuro, Solfidrato di Fenile.

In una soluzione di cloruro di diazobenzol fredda, ne versai un'altra di iposolfito di sodio nella proporzione di una molecola per ciascuno.

A freddo non si osserva alcun cambiamento, ma alla temperatura ordinaria il liquido si colora in rosso e si sviluppano bolle di azoto.

Nello stesso tempo si osserva la formazione di una sostanza liquida oleosa e nera.

Terminata la reazione separai per filtrazione tal sostanza e posi ad evaporare il liquido risultante.

L'acidificai con un poco di acido cloridrico, portai il tutto a secchezza e ripresi la massa con alcool bollente.

Ottenni per raffreddamento dei piccoli aghi giallastri solubili assai nell'acqua, poco nell'alcool freddo.

Contengono solfo e azoto.

Le analisi fatte conducono a una formola bruta di questa composizione: $C^6H^8SN^2O^3$

Ha questo corpo caratteri acidi; la sua soluzione bollita con carbonato di bario lo decompone e fornisce un sale in larghi cristalli bianchi.

La composizione di questo sale, le sue proprietà nonchè quelle dell'acido corrispondono a quelle date da Fischer e Romer (1) per l'acido idrazinbenzolsolfonico.

In quanto alla sostanza oleosa e nera, che avevo separata, la distillai con il vapor d' acqua. Ottenni un olio giallognolo costituito da un miscuglio di solfuro e bisolfuro di fenile; che fatto bollire per circa 4 ore e rettificato, mi fornì del solo solfuro essendochè il bisolfuro si decompone.

Se l'olio bruto prima di distillarlo con il vapor d'acqua lo si tratta con zinco ed acido solforico fornisce, alla distillazione quasi tutto solfidrato di fenile dovuto alla riduzione del bisolfuro.

Venti gr. di anilina fornirono cinque gr. di solfuro e la stessa quantità, in altra esperienza, ne fornì circa tre di solfidrato.

É assai difficile di poter rappresentare il meccanismo delle varie reazioni a cui dà luogo l'azione dell'iposolfito sul cloruro diazobenzol.

In quanto alla formazione del bisolfuro la si può spiegare analogamente a quella reazione che fornisce come si è visto il bisolfuro di benzile:

$$C^6H^5N{=}NCl + SO^2{<}{}^{SNa}_{ONa} = SO^2{<}{}^{S\text{-}N{=}NC^6H^5}_{ONa} + Cl\,Na$$

Questo composto non essendo stabile si decompone nella maniera seguente:

$$\begin{matrix} SO^2{<}{}^{ONa}_{S.N{=}N.C^6H^5} \\ SO^2{<}{}^{S.N{=}N.C^6H^5}_{ONa} \end{matrix} = \begin{matrix} S.C^6H^5 \\ | \\ S.C^6H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} SO^2ONa \\ | \\ SO^2ONa \end{matrix} + 4\ N.$$

IV.—Azione del solfuro di sodio sul para ed orto diazotoluol.

Para e orto solfuro, solfidrato di Cresile.

Trasformai venti gr. di paratoluidina in derivato diazoico mediante

(1) Beilstein, 1000.

il nitrito di sodio; vi aggiunsi a poco a poco una soluzione di solfuro di sodio.

La reazione si compie energicamente e bisogna tener raffreddato il liquido per evitare le esplosioni.

Si separa alla fine un olio giallo che distillato fornisce un prodotto cristallino.

Trattai tal sostanza con soluzione di soda che ne disciolse una parte.

Il residuo cristallizzato nell'alcool dette dei cristalli fusibili a 56-57°.

Fu riconosciuto essere del parasolfuro di cresile. La soluzione sodica por aggiunta di acido cloridrico dette una sostanza fusibile a 43° e che era del solfidrato di paracresile.

Ortodiazotoluol e solfuro di sodio.

Applicai allora questa reazione indicata all'ortotoluidina per arrivare all'ortosolfuro di cresile non ancora conosciuto.

Operai identicamente all'esperienza precedente. Distillai l'olio ottenuto e trattai con soda.

Il residuo insolubile era liquido.

L'analisi ha fornito cifre corrispondenti a quelle colcolate per il solfuro di cresile. L' ortosolfuro di cresile é dunque un liquido bollente a 285°, solubilissimo nel cloroformio, etere, solfuro di carbonio; poco solubile nell'alcool ed acido acetico.

La parte solubile nella soda precipitata con acido cloridrico era del solfidrato di ortocresile.

Di questo ne ho preparato il derivato mercurico e l'etere etilico che non si conoscevano.

Sale di mercurio dell' ortosolfidrato di cresile: $\begin{matrix} CH^3C^6H^4S \\ CH^3C^6H^4C \end{matrix} > Hg$.

Agitai una soluzione alcoolica di solfidrato con ossido mercurico che si disciolse in parte.

La soluzione alcoolica fornì degli aghi bianchi setacei.

Etere etilico: $CH^3C^6H^4S\text{-}C^2H^5$. Tal etere si può considerare anche come ortosolfuro di cresile e etile. L'ho ottenuto trasformando il solfidrato in sale di sodio e facendolo bollire con la quantità calcolata di ioduro di etile mescolato ad alcool.

È un liquido più pesante che l'acqua; bolle a 120° possiede un cattivo odore che ricorda la cipolla.

Derivati dell'ortosolfuro di Cresile.

Ioduro di ortobicresiletilsolfina: $\begin{matrix} CH^3\text{-}C^6H^4 \\ CH^3\text{-}C^6H^4 \end{matrix} > S < \begin{matrix} I \\ C^2H^5 \end{matrix}$. Come nei solfuri della serie grassa, così nell'ortocresilsolfuro, lo ioduro di etile si addiziona dando luogo ad un composto basico.

Esso si forma se si riscaldano a circa 60° pesi equimolecolari delle due sostanze. Dopo quattro o cinque ore di riscaldamento si tratta con acqua che discioglie il prodotto della reazione. Si evapora nel vuoto e la massa cristallina disciolta nella benzina dà degli aghi finissimi molto instabili.

Orto cresilsolfone: $\begin{matrix} CH^3C^6H^4 \\ CH^3C^6H^4 \end{matrix} > SO^2$. A cinque gr. di solfuro disciolti in 200 gr. di acido acetico diluito di un terzo d'acqua furono aggiunti 5 gr. di permanganato potassico ed il tutto fu portato all'ebollizione.

Si depositò biossido di manganese che fu trattato con alcool bollente.

Per evaporazione si depositò un olio che cristallizzò dopo qualche giorno e che fornì dei cristalli aghiformi fusibili a 134-135°.

V. — Costituzione della tioparatoluidina di Merz e Weith.

Merz e Weith prepararono questa sostanza scaldando a 120° un miscuglio di paratoluidina e solfo nella proporzione di due molecole della prima per due atomi dell'altro. La formola assegnata a questa sostanza fu la seguente: $(CH^3C^6H^3NH^2)^2S$. (1) Dall'ispezione della formola di costituzione della paratoluidina:

risulta evidente, che il solfo per saldarsi a due molecole di para-

(1) Ber. 4, 393.

toluidina e dare il composto menzionato non può entrare che nella posizione o due o tre come negli schemi seguenti :

CH^3 -S- CH^3 CH^3 CH^3

NH^2 NH^2 NH^2 -S- NH^2

Ora se si sostituiscono i gruppi ammidici con l'idrogeno, si dovrà ottenere o l'orto o il meta solfuro di cresile:

CH^3 -S- CH^3 CH^3 CH^3

-S-

Avendo io preparato e studiato l'ortosolfuro di cresile avevo i dati necessari per risolvere la questione.

A questo scopo cercai di rimpiazzare i gruppi NH^2 con H decomponendo con l'alcool il diazoderivato della tioparatoluidina.

Infatti con il riscaldamento il diazoderivato, in soluzione alcoolica, si è decomposto con abbondante sviluppo di azoto.

Avendo aggiunto dell'acqua alle soluzione alcoolica, si precipitò una sostanza oleosa giallastra che per frazionamento dette nella massima parte un liquido bollente fra 284 e 286°.

L'analisi, e le altre sue proprietà dimostrarono che si trattava dell'ortosolfuro di cresile identico a quello da me ottenuto in altra maniera.

Apparisce chiaro da ciò che nella paratiotoluidina di Merz e Weith il solfo occupa la posizione orto per rispetto a CH^3. La formola di costituzione dunque è la seguente:

CH^3 S CH^3

NH^2 NH^2

Sopra alcuni derivati della bicloromaleinimide (1).

Nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

In una Nota pubblicata verso la fine dello scorso anno, abbiamo messo in rilievo l'analogia dell'imido bicloromaleica col cloroanile, indicando succintamente alcuni fatti sperimentali che illustrano le proprietà chimiche della prima mettendone in evidenza l'analogia col secondo. Le reazioni allora soltanto accennate, si trovano descritte dettagliatamente nella presente comunicazione.

I. Azione del nitrito potassico sull'imide bicloromaleica.

Riassumiamo qui brevemente quello che su questa reazione abbiamo già scritto in altra occasione (2). Trattando una soluzione alcoolico-acquosa di imide bicloromaleica con nitrito potassico, il liquido si colora in giallo col riscaldamento, e con svolgimento di gaz si separa un nuovo composto solido, pulverulento, che si può purificare facilmente cristallizzandolo alcune volte dall'acqua bollente.

Il composto così ottenuto è il *sale potassico dell' imide ossinitromaleica*:

$$\overset{\beta}{} \quad \overset{\beta}{} \quad \overset{\alpha\alpha}{}$$
$$C_4\,(OK)\,(NO_2)\,(O_2)\,NH\,,$$

come risultò dalle analisi allora eseguite:

	trovato	calcolato per $C_4HN_2O_5K$
C	24,69	24,49 p. cto.
H	0,64	0,51 „
N	14,42	14,28 „
K	20,05	19,89 „

Questo sale forma piccoli cristalli anidri, colorati lievemente in giallo, che sono quasi insolubili nell'acqua fredda e solubili in quella bollente. Riscaldati sulla lamina di platino deflagrano lievemente.

Dal sale potassico non si può ottenere l'ossinitromaleinimide li-

(1) Le esperienze descritte in questa Nota sono state eseguite nel R. Istituto chimico di Roma.

(2) Rendiconti Acc. L. IV, II, 447.

bera, perchè scomponendo il salo con acido solforico avviene una decomposizione profonda in cui si forma acido ossalico.

L'imide ossinitromaleica corrisponde, come s'è già detto allora e como si vedrà più avanti, all'acido nitranilico, e si ottiene in modo del tutto analogo alla preparazione di questo ultimo dal cloroanile.

II. Azione dell'anilina sull'imide bicloromaleica.

Nell'imide bicloromaleica gli atomi di cloro possono essere rimpiazzati completamente o parzialmente con alcuni di quei radicali che sostituiscono facilmente gli atomi di cloro nel cloroanile. In questo modo si ottengono derivati della bicloromaleinimide, che, come l'ossinitromaleinimide ora descritta, corrispondono perfettamente agli analoghi derivati del cloroanile.

È noto che questo derivato clorurato del chinone dà coll'anilina e coll'ammoniaca alcoolica due composti in cui il cloro è rimpiazzato per metà dai residui amminici. Queste sostanze sono la *cloroanilanilide* e la *cloroanilamide.*

L'imide bicloromaleica dà anch'essa con gli stessi reattivi prodotti del tutto analoghi.

L'imide cloroanilidomaleica

$$\overset{\beta}{C_4}\ \overset{\beta}{Cl}\ (NH\ C_6\ H_5)\ \overset{\alpha\alpha}{O_2}\ NH,$$

si ottiene trattando l' imide bicloromaleica con anilina in soluzione alcoolica. Mescolando una soluzione di 3 gr. di imide sciolta il 30 c. c. d'alcool a 90 % con 6 gr. d'anilina si forma subito un liquido giallo. Scaldando a b. m. per compiere la reazione

$$C_4\ Cl_2\ O_2\ NH + C_6\ H_5\ NH_2 = C_4\ Cl\ (NH\ C_6\ H_5)\ O_2\ NH + H\ Cl,$$

e lasciando poi raffreddare il prodotto, si separano aghi gialli in modo così abbondante da produrre una massa semisolida. Il nuovo composto, separato per filtrazione dal liquido, viene purificato con alcune cristallizzazioni dall'alcool bollente. Ottenuto a questo modo forma prismetti gialli, che fondono a 195-196°.

L'analisi conduce alla formola sopra scritta.

I. 0,2634 gr. di materia dettero 0,5270 gr. di CO_2 e 0,0870 gr. di H_2O.

II, 0,3310 gr. di materia dettero 0,2106 gr. di Ag Cl.

III. 0,2228 gr. di sostanza svolsero 23,5 cc. d'azoto misurato a 10° e 765 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_{10}H_7N_2ClO_2$
	I.	II.	III.	
C	54,57	—	—	53,93
H	3,67	—	—	3,15
Cl	—	15,76	—	15,95
N	—	—	12,71	12,59

L'imide cloro-anilido-maleica non è volatile senza decomposizione, scaldata sopra il suo punto di fusione si scompone emettendo vapori colorati in giallo. Essa è solubile nell'etere e nell'alcool bollente e si scioglie poco nell' acqua anco bollente. Dalla soluzione acquosa bollente si separa per raffreddamento in aghetti gialli finissimi intrecciati. Scaldando la sua soluzione con acido solforico diluito si ottiene un liquido senza colore.

Non è possibile di rimpiazzare col residuo anilico anche il secondo atomo di cloro della imide bicloromaleica, per ottenere un derivato dianilico; scaldando il miscuglio di anilina e di imide nelle volute proporzioni a 130-140° in tubo chiuso, si ottiene il composto già descritto, spingendo poi la temperatura fino a 180°, il prodotto viene completamente resinificato.

È degno di nota il fatto, che l'imide bicloromaleica dà per trattamento con dimetilanilina, in soluzione alcoolica, una colorazione rossobruna, perchè il cloroanile dà nello stesso modo una materia colorante violetta.

III. Azione dell'ammoniaca alcoolica sull'imide bicloromaleica.

L'ammoniaca alcoolica agisce in modo del tutto analogo all' anilina, tanto sul cloroanile che sull'imide bicloromaleica. In questo ultimo caso si forma, per una sostituzione parziale del cloro

$$\textit{l'imide cloro-amido-maleica}\quad C_4\overset{\beta}{Cl}\,\overset{\beta}{(NH_2)}\,\overset{\alpha\alpha}{(O_2)}\,NH.$$

La reazione si compie scaldando in recipiente chiuso, a b. m., per tre ore l'imide bicloromaleica (8 gr.) con un eccesso di ammoniaca alcoolica. Dopo il riscaldamento il liquido è colorato in bruno, contiene materia resinosa in sospensione e le pareti del vaso, che non erano state in contatto del liquido durante il riscaldamento, sono rivostite da un sublimato di carbonato ammonico. Aprendo il vaso non si nota differenza di pressione ed il contenuto viene svaporato a b. m, per eliminare l'alcool assieme all'eccesso di ammoniaca. Il residuo è colorato in rossobruno, ed è formato da una materia cristallina e da una sostanza carboniosa, che resta indietro, filtrando la soluzione acquosa, ottenuta liscivando con acqua il prodotto della reazione. Per estrazione con etere si ottiene un residuo giallo, cristallino, che purificato per alcune cristallizzazioni da poca acqua, si presenta in forma di aghetti giallo dorati, splendenti, che fondono a 220°.

L'analisi dette numeri concordanti con la formola sopraindicata.

I. 0,2372 gr. di materia dettero 0,2870 gr. di CO_2 e 0,0546 gr. di H_2O.

II. 0,2034 gr. di materia dettero 0, 1978 gr. di Ag Cl.

III. 0,1258 gr. di materia diedero 20 cc. d'azoto misurato a 8° e 751 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_4ClH_3O_2N_2$
	I.	II.	III.	
C	32,99	—	—	32,76
H	2,55	—	—	2,05
Cl	—	24,05	—	24,23
N	—	—	18,98	19,11

L'imide cloro-amido-maleica è solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere ed è insolubile nel benzolo. La sua soluzione acquosa non reagisce sulle carte. La soluzione nella soda e nella potassa caustica è colorata in giallo, ma si scolora col riscaldamento. Il rendimento non è molto soddisfacente, da 8 gr. di imide bicloromaleica ne abbiamo ottenuto uno del nuovo composto.

Impiegando nella reazione ora descritta alcool assoluto come solvente dell'ammoniaca, non si ottiene che l'imide cloro-amido-maleica, se si adopera invece un alcool acquoso si forma oltre a questa

un altro prodotto che si può ottenere dalla soluzione acidificata. Questo composto, che fonde a 175°, è un acido, e si produce più abbondantemente impiegando invece dell'ammoniaca alcoolica, l'ammoniaca acquosa.

IV. Azione dell'ammoniaca acquosa sull'imide bicloromaleica.

L'ammoniaca acquosa trasforma l'imide bicloromaleica in acido bicloromaleinammico ed agisce perciò in modo analogo alla potassa, che dà il sale potassico dell'acido bicloromaleico. Queste reazioni, come si vede, non sono più comparabili alle metamorfosi che questi reattivi determinano nel cloroanile, perchè, come è noto, questo dà coll' ammoniaca acquosa e con gli alcali, gli acidi cloroanilammico e cloroanilico.

L'acido bicloromaleinammico $C_2\,Cl_2\langle{}^{COOH}_{CONH_2} + H_2O$,

si ottiene scaldando in un tubo chiuso a b. m., per due ore, l'imide bicloromaleica (8 gr.) con ammoniaca acquosa (80 c. c.). Dopo il riscaldamento si svapora il liquido bruno a b. m. per eliminare l' eccesso di ammoniaca. La soluzione così ottenuta non contiene sostanze estraibili dall'etere, ma contiene invece il sale ammonico del nuovo acido, che si può estrarre facilmente con etere, dopo avere acidificato il liquido alcalino. La soluzione eterea lascia indietro per svaporamento un residuo cristallino molto colorato, che si purifica lavandolo sul filtro con acqua, facendolo cristallizzare da questo solvente e ripetendo più volte questo trattamento.

In questo modo si ottengono delle croste cristalline bianchissime, che fondono a 175°.

L'analisi dette numeri, che conducono alla formola suaccennata. L'acido bicloromaleinammico cristallizza con una molecola d'acqua che non perde a 100°.

I. 0,4856 gr. di sostanza dettero 0,4236 gr. di CO_2 e 0,1150 gr. di OH_2.

II. 0,1706 gr. di sostanza dettero 10,5 cc. d'azoto, misurato a 13° e 748 mm.

III. 0,2966 gr. di sostanza dettero 0,4210 gr. di Ag Cl.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_4Cl_2H_3O_3N+H_2O$
	I.	II.	III.	
C	23,79	—	—	23,76
H	2,63	—	—	2,47
N	—	7,16	—	6,93
Cl	—	—	35,12	35,14

L'acido bicloromaleinammico fonde a 175° con forte scomposizione ed i vapori che si sviluppano hanno un odore pungente, identico a quello dei vapori dell'acido bicloromaleico. L' acido bicloromaleinammico si scioglie nell' etere e nell' alcool ma non nel benzolo, è molto solubile nell'acqua calda, ma non è deliquescente come lo è l'acido bicloromaleico.

Il dott. Bucca ci comunica i seguenti dati cristallografici su quest'acido:

Sistema triclino:

$$a : b : c = 1,234568 : 1 : 1,131450$$

$\alpha = 90°.\ 5'.$ —	$\xi = 91°.14'.$ —
$\beta = 80°.\ 1'.$ —	$\eta = 100°.\ 3'.30''$
$\gamma = 97°.27'.$ —	$\zeta = 82°.27'.$ —

Angoli	Misurati	Calcolati
100 . 101	41° . 54′. —	*
101 . 001	38° . 7′. —	*
100 . 110	55° . 3′. 30″	*
110 . 010	42° . 23′. 30″	*
001 . 010	90° . 5′. —	*
001 . 100	47° . 13′. —	47° . 18′. 27″

Osservazione.—Tra i nicol incrocianti, sulle faccie (100) e (010) la direzione d'estinzione non è parallela allo spigolo [001], ciò che conferma il sistema triclino a cui abbiamo riferito il nostro cristallo.

Sale argentico.—Trattando con nitrato argentico una soluzione del sale ammonico dell'acido bicloromaleinammico si ottiene un precipitato bianco, formato da aghetti finissimi, che esplode col riscaldamento. Questo sale contiene due atomi d' argento, e la sua costituzione sarebbe da interpellarsi con una delle seguenti formole:

$$\begin{array}{l} C\,Cl - CONHAg \\ \| \\ C\,Cl - COOAg \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{l} C\,Cl - CO \\ \| \\ C\,Cl - C(OAg)_2 \end{array} \!\!\Big\rangle NH$$

L'analisi condusse a numeri corrispondenti alla composizione:

$$C_4\,H\,Cl_2\,O_3\,Ag_2\,N.$$

0,4600 gr. di sale argentico, seccato nel vuoto sull'acido solforico, dettero 0,3316 gr. di Ag Cl.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4\,HCl_2\,Ag_2\,NO_3$
Ag	54,25	54,17

La composizione di questo sale è molto vicina a quella del sale argentico dell'acido bicloromaleico (Ag 54,14), ma ci sembra improbabile che si tratti realmente di questo composto piuttosto che di un derivato dell'acido bicloromaleinammico.

V. Azione della fenilidrazina sull'imide bicloromaleica.

Scaldando una soluzione alcoolica di imide bicloromaleica (2 gr. di imide in 25 cc. di alcool ordinario) a b. m., con una soluzione alcoolica di fenilidrazina (6 gr. in 10 cc. d'alcool), il liquido si colora subito in rosso-ranciato carico ed entra spontaneamente in ebollizione, mentre si separa una massa di cristalli rossoranciati. Questi vengono filtrati, bolliti e lavati con alcool ed indi seccati a b. m.. La nuova sostanza, che si ottiene in questo modo, forma una massa voluminosa di finissimi cristalli, che sono assai poco solubili nei solventi ordinarî. La purificazione del composto idrazinico venne fatta sciogliendolo in una grande quantità di acetone bollente, concentrando la soluzione e ricristallizzando il prodotto, che si separa, per molte volte di seguito. In questo modo si ottiene una massa cristallina giallo ranciata, che fonde a 269-271° con decomposizione. Il punto di fusione rimane invariato anche se la si ricristallizza un'altra volta dall'acido acetico glaciale.

Le analisi di questo composto conducono a numeri che stanno fra le due formole:

$$C_{16}\,H_{15}\,N_5\,O_2 \text{ e } C_{16}\,H_{13}\,N_5\,O_2.$$

Nel primo caso il composto avrebbe la costituzione:

$$C_4 (NH . NH . C_6 H_5)_2 O_2 NH ,$$

nel secondo invece, sarebbe il fenilididrazone di un chetone:

ed avrebbe la costituzione:

$$C_4(N_2HC_6H_5)_2O_2NH.$$

Quale sia la vera formola e la vera costituzione del composto in questione non si può per ora decidere e su questo argomento speriamo di potere a suo tempo pubblicare nuovi dati sperimentali.

I risultati delle analisi accennate sono i seguenti:

I. 0,2138 gr. di materia dettero 0,4926 gr. di CO_2 e 0,0912 gr. di H_2O.

II. 0,0980 gr. di materia dettero 18,5 c. c. d'azoto misurato a 10° e 755 mm..

III. 0,2754 gr. di materia dettero 0,6320 gr. di CO_2 e 0,1102 gr. di H_2O.

IV. 0.1176 gr. di materia dettero 23 c. c. d'azoto misurato a 9° e 751 mm..

In 100 parti:

	trovato				calcolato per	
	I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{13}N_5O_2$ e	$C_{16}H_{15}N_5O_2$
C	62,84	—	62,59	—	62,54	62,13
H	4,74	—	4,47	—	4,23	4,85
N	—	22,45	—	23,20	22,80	22,65

Il composto idrazinico ottenuto dall'imide bicloromaleica fonde, come s'è detto, con decomposizione a 269-271°, scaldato sulla lamina di platino emette vapori gialli e lascia indietro un residuo carbonioso. Esso è quasi insolubile nei solventi ordinari, e non si scioglie sensibilmente che nell'acetone e nell'acido acetico glaciale,

dai quali solventi si separa in forma di aghi rosso-ranciati, finissimi ed intrecciati. Nell'acqua, nell'alcool, nell'etere e nel benzolo è insolubile, nel toluene bollente si scioglie in quantità minime. Il nuovo composto si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa intensa; per aggiunta d'acqua si separa un precipitato fioccoso giallo-ranciato.

VI. Caratteri generali dell'imide bicloromaleica.

L'imide bicloromaleica corrisponde pel suo comportamento al cloroanile perchè essa dà una serie di derivati analoghi a quelli che dà il tetraclorochinone. Per mettere in rilievo questa corrispondenza giova comparare la formola dei derivati analoghi dell'imide biclomaleica o del tetraclorochinone. Oltre all'analogia delle formole e dei modi di formazione dei composti in questione, va notato pure la corrispondenza di alcune loro proprietà fisiche, p. es. del colore. L'imide bicloromaleica è veramente quasi bianca mentre il cloroanile è giallo dorato, ma al bibromoanile, che è rossastro, fa riscontro l'imide bibromomaleica che tende al giallo

imide bicloromaleica — cloroanile

tetracloropirrolo — esaclorobenzolo

sale potassico dell'imide nitro-ossi-maleica (giallo chiaro) — sale potassico dell'acido nitranilico (giallo)

imide cloro-amido-malcica
(giallo dorato)

oloro-anilamide
(rosso bruno)

imide cloro-anilido-maleica
(giallo intenso)

cloro-anilanilide
(giallo bruno)

Da questa comparazione risulta che il gruppo:

$$— CO — CCl = CCl — CO —$$

mantiene nell' imide bicloromaleica una parte delle proprietà che esso ha nel cloroanile, come il gruppo:

$$— CH = CH — CH = CH —$$

del benzolo e del fenolo, mantiene in parte i suoi caratteri nel tiofene e nel pirrolo. L'imide bicloromaleica è perciò da riguardars come il chinone biclorurato della serie del pirrolo.

Ricerche sull' apiolo (1).
Nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

Nella nostra ultima comunicazione su questo argomento (2), abbiamo dato la descrizione di un composto di natura fenica, che

(1) Le esperienze descritte in questa Nota vennero eseguite nel R. Istituto Chimico di Roma.

(2) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. V (1° semestre) e 110. Gazz. chim. 19,113.

si ottiene per azione della potassa alcoolica in tubi chiusi sull' acido apiolico, ed abbiamo fatto vedere come questa sostanza sia probabilmente da considerarsi come l'etere dimetilico di un tetraossibenzolo:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

Noi proponiamo di designare il fenolo tetratomico, che forma il nucleo fondamentale dell' apiolo, col nome di

APIONOLO,

l' etere fenico, che si ottiene dall' acido apiolico, sarebbe dunque da chiamarsi *dimetilapionolo*, e l' apione *dimetilmetilenapionolo*.

Finora non ci è stato possibile di ottenere l' apionolo libero, nella presente comunicazione dimostreremo però, che il composto di natura fenica, che deriva dall'acido apiolico è realmente l'etere dimetilico di un fenolo tetratomico.

I. DIMETILAPIONOLO.

Sulla preparazione di questo corpo dall' acido apiolico, abbiamo poco da aggiungere a quello che abbiamo scritto ultimamente. Si riscaldano in tubi chiusi di vetro poco fusibile, perchè sono più resistenti, 2,5 gr. di acido apiolico con 8 gr. di potassa e 10 c.c. d'alcool assoluto per 4-6 ore a 180°. Il prodotto liberato dall' alcool per svaporamento a b. m. e ripreso con acqua, viene acidificato con acido solforico diluito ed estratto con etere. La soluzione eterea, liberata dall' acido solforico, che contiene disciolto, con alcune agitazioni con acqua, lascia per svaporamento del solvente un residuo bruno e siropposo, che venne distillato in un bagno di lega metallica. La distillazione deve farsi con molta cura, perchè se la massa viene riscaldata al di sopra di una certa temperatura, si gonfia improvvisamente e riempiendo la storta, in cui si fa l' operazione, viene a colare nel recipiente destinato a ricevere il distillato. Il rendimento è pur troppo abbastanza meschino; da 7,5 d'acido apiolico si ottengono 2 gr. di fenolo.

Il dimetilapionolo fonde a 105-106° e bolle a 298°, come s'è già detto in altra occasione. Alle reazioni allora descritte sarebbero da aggiungersi ancora le seguenti. La soluzione acquosa del dimetilapionolo non viene in principio alterata per aggiunta di solfato ferroso, dopo qualche tempo si forma invece un'intensa colorazione azzurra. L'acetato di piombo neutro produce nella soluzione acquosa del fenolo un precipitato gelatinoso, formato da squamette senza colore, che dopo molto tempo diventa bruno; col nitrato argentico si ottiene un precipitato formato da aghetti microscopici, che annerisce immediatamente. Sciogliendo un cristallino di dimetilapionolo, sopra un vetro d'orologio, nell'acido solforico concentrato, si forma un liquido giallo, che dopo poco tempo prende un colore intensamente rosso il quale col riscaldamento passa a violettol

II. Tetrametilapionolo $C_6H_2(OCH_3)_4$.

Nella nostra Nota sopra indicata abbiamo dimostrato, che il fenolo derivante dall'acido apiolico deve contenere due volte l'ossimetile; ora noi abbiamo potuto provare l'esistenza di due ossidrili liberi in questo composto, preparando ed analizzando un derivato tetrametilico ed un derivato dimetildiacetilico.

Il joduro di metile agisce in presenza di potassa già a temperatura ordinaria sul dimetilapionolo. La reazione venne eseguita in un tubo, mescolando 1 gr. del fenolo con 1 gr. di potassa caustica secca polverizzata ed introducendo indi 2 gr. di joduro metilico e 3 c.c. d'alcool metilico, contenuti in un tubicino, che veniva capovolto, per mettere il liquido in contatto colle materie solide, dopo che il tubo era già stato chiuso alla lampada. La reazione avviene prontamente con sviluppo di calore; le materie solide, che per il primo contatto col joduro metilico s'erano colorate intensamente in azzurro, prendono poi un colore brunastro e vengono a poco a poco rimpiazzate da un deposito cristallino di joduro potassico. Per compiere la doppia decomposizione, il tubo venne scaldato per 4 ore a b. m. Dopo il riscaldamento si ottiene un liquido giallo in cui stanno indisciolti grossi cristalli di joduro potassice. Trattando con acqua, quest'ultimo si scioglie, ma si separa una nuova materia cristallina, che, distillando con vapore acqueo tutto il prodotto, dopo avervi aggiunto un po' di potassa,

passa, dopo l' alcool metilico, assieme al vapore acqueo, e si solidifica già nel tubo del refrigerante in aghetti bianchi. La materia cristallina, che si raccoglie nel distillato, venne filtrata e purificata facendola cristallizzare dall' acqua bollente: il liquido acquoso contiene quantità rilevanti della stessa materia, che vengono estratte con etere. Il nuovo prodotto fonde costantemente a 81° ed ha una composizione corrispondente alla formola soprascritta.

0,2076 gr. di materia dettero 0,4602 gr. di CO_2 e 0,1370 gr. H_2O,

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O_4$
C	60,46	60,60
H	7,33	7,07

Il nuovo composto è facilmente solubile nell'etere, alcool, benzolo, acetone, si scioglie nell'acido acetico ma è poco solubile nell' acqua fredda. Dall' acqua bollente si separa in aghetti bianchi. Nell' acido solforico concentrato si scioglie a freddo dando un liquido senza colore, che col riscaldamento prende una colorazione brunastra; per aggiunta di acqua non si ottiene nessun precipitato. Nell' acido nitrico si scioglie formando un liquido giallo.

Il prodotto dell' azione del joduro metilico sul dimetilapionolo contiene realmente quattro ossimetili, come lo dimostra la seguente determinazione eseguita col metodo di Zeisel, che ci ha reso ottimi servigi anche per dimostrare la presenza di due ossimetili nel dimetilapionolo e nell' acido apiolico.

0,1814 gr. di sostanza dettero 0,8570 gr. di Ag I.

	trovato	calcolato per $C_6H_2(OCH_3)_4$
$4(OCH_3)$	62,32	62,62 p. cento.

Il tetrametilapionolo non viene decomposto a 100° dall' acido cloridrico, scaldandolo in tubo con questo reattivo a temperature più elevate, si forma cloruro metilico, ma non ci è stato possibile di ottenere un prodotto puro dalle sostanze feniche, che hanno origine nella decomposizione.

Il tetrametilapionolo sciolto in acido acetico glaciale e trattato con bromo a caldo, dà per precipitazione con acqua una materia oleosa, che non si solidifica.

III. Dimetildiacetilapionolo $C_6H_2(O.CH_3)_2(O.C_2H_3O)_2$.

Come s' è detto, la formola del dimetilapionolo viene confermata oltre che dall' esistenza di un tetrametilapionolo, anche da quella del derivato diacetilico.

Per ottenere questo composto si bolle per tre ore a ricadere 1 gr. di dimetilapionolo con 5 gr. di anidride acetica ed 1 gr. di acetato sodico anidro. Il prodotto della reazione venne dopo completo raffreddamento trattato con acqua, filtrato, lavato e seccato a b. m. In questo modo da 1 gr. di dimetilapionolo si ottengono 1,38 gr. di composto acetilico; la quantità teoretica, secondo l'equazione:

$$C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2 + (C_2H_3O)_2O = H_2O + C_6(C_2H_3O_2)_2(OCH_3)_2,$$

sarebbe di 1,49 gr. e se si fosse formato un derivato monoacetilico si avrebbe dovuto ottenere solamente 1,25 gr.

Il composto greggio venne purificato per l'analisi facendolo cristallizzare molte volte dall'alcool. Il dimetildiacetilapionolo cristallizza dall' alcool in grossi individui, che fondono a 144°.

L' analisi dette numeri corrispondenti alla formola sopra indicata: 0,1857 gr. di sostanza dettero 0,3853 gr. di CO_2 e 0,996 gr. H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{14}O_6$
C	56,59	56,69
H	5,75	5,51

ma naturalmente non sufficienti ad indicare il numero degli acetili contenuti nol nuovo composto. Per dedurre la composizione del prodotto acetilico in questione, non è però necessario ricorrere ai metodi proposti per la determinazione diretta dei gruppi acetilici nei composti organici, metodi che nel nostro caso non ci hanno dato buoni risultati, perchè nelle decomposizioni risultano sempre liquidi molto colorati, che rendono difficile il dosamento esatto, ma basta determinare la quantità di ossimetile contenuta nel composto col metodo di Zeisel. Il dimetilapionolo, ed i suoi derivati monoacetilico e diacetilico contengono naturalmente quantità notevolmente differenti di ossimetile su cento parti di composto.

0,2730 gr. di derivato acetilico, dettero col metodo di Zeisel 0,4994 grammi di Ag I.

	trov.	calc. per $C_6H_2(OCH_3)_2(C_2H_3O_2)_2$	e per $C_6H_2(OCH_3)_2(C_2H_3O_2)OH$
OCH_3	24,13	24,41	28,77 p. cento

Il dimetildiacetilapionolo è solubile nell' etere a freddo, nell'alcool e nell' acido acetico glaciale a caldo, è poco solubile nell' acqua bollente ed insolubile nella fredda. Nell' acido solforico concentrato si scioglie, se si riscalda lievemente, formando un liquido senza colore, che riscaldando maggiormente prende una colorazione gialla e poi bruna.

IV. Acido apionacrilico.

L' aldeide apiolica dà facilmente prodotti di condensazioni con gli acidi della serie grassa, secondo la reazione del Perkin, e noi abbiamo preparato, impiegando le anidridi acetica e propionica, due acidi, corrispondenti al cinnamico ed al fenilcrotonico, che proponiamo di chiamare:

acido apionacrilico $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2(CH : CH.COOH)$ e

acido apioncrotonico $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2(CH : CCH_3.COOH)$,

senza potere per ora stabilire definitivamente la costituzione della catena crotonilica in quest' ultimo.

Per preparare l' acido apionacrilico si bolle per 8-10 ore, in un bagno ad olio a ricadere, un miscuglio di 4 gr. d' aldeide apiolica e di 20 gr. d' anidride acetica con 4 gr. d' acetato sodico fuso. Dopo l' ebollizione il prodotto si converte per raffreddamento in una massa cristallina, che viene trattata con acqua bollente per scomporre l' anidride acetica. In questo modo rimane indisciolta nel liquido acquoso una sostanza gialla, che si filtra, si lava e si tratta con carbonato sodico. Quest' ultimo scioglie il nuovo acido formatosi nella reazione e lascia indietro una materia in parto resinosa, che contiene aldeide apiolica rimasta inaltera. Il liquido alcalino, liberato per estrazione con etere dalla parte solubile della materia resinosa, viene acidificato con acido solforico diluito. Si ottiene un precipitato giallo del nuovo acido, che filtrato, lavato e fatto cristallizzare più volte da poco alcool, si presenta in piccoli aghetti gialli ramificati, che fondono a 196°.

L' analisi dette numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formola:

$$C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2(CH:CH.COOH).$$

0,2508 gr. di materia dettero 0,5234 gr. di CO_2 e 0,1096 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{12}O_6$
C	56,92	57,14
H	4,85	4,76

L' acido apionacrilico è poco solubile nell' etere e nell'acqua calda e quasi insolubile nella fredda, si scioglie invece facilmente nell' acido acetico glaciale, nel benzolo e nell' alcool bollente. La soluzione acquosa dell' acido ha debole reazione acida alle carte. L' acido apionacrilico si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato con colorazione gialla, riscaldando, la soluzione dopo qualche tempo acquista un colore bruno.

Il rendimento non è molto soddisfacente, da 7 gr. di aldeide apiolica si ottengono circa 2,5 gr. del nuovo acido e si riottengono 3 gr. d' aldeide, dalla parte del prodotto insolubile nel carbonato alcalino, mediante il composto bisolfitico.

L' acido apionacrilico si scioglie nell' ammoniaca, ma il sale ammonico si scompone facilmente, e svaporando la sua soluzione a b. m. si separa nuovamente l' acido.

Il sale sodico si prepara bollendo una soluzione di carbonato sodico con un eccesso di acido, filtrando dopo qualche tempo la soluzione raffreddata e svaporando il liquido a b. m., si ottiene una massa granulosa, che si scioglie facilmente nell' acqua. Questa soluzione si comporta nel seguente modo con le soluzioni metalliche:

Il cloruro baritico vi produce un precipitato, bianco e gelatinoso, solubile nell' acqua bollente, dalla quale si separa per raffreddamento, formando una massa voluminosa di piccoli aghetti bianchi raggruppati.

Il cloruro di calcio dà un precipitato bianco, pulverulento, solubile nell' acqua bollente, da cui si separa in aghetti microscopici. Il sale calcico è più solubile di quello baritico.

Il solfato magnesiaco non dà precipitato.

Il solfato di zinco produce un precipitato bianco, caseoso.

Il nitrato cobaltico dà un precipitato fioccoso, roseo.

Il nitrato di nichel ne dà uno verde chiaro.

Il cloruro ferrico dà subito un precipitato voluminoso brunastro.

Il solfato ramico dà un precipitato voluminoso d'un verde chiaro, che cristallizzato dall' acqua, si trasforma in una massa di aghetti filiformi dello stesso colore.

Il nitrato argentico dà un precipitato leggermente colorato in giallo, che è quasi insolubile nell' acqua bollente.

L' acetato piombico produce un precipitato bianco, caseoso assai abbondante.

Il cloruro mercurico dà un precipitato caseoso appena colorato in giallo.

V. Acido apioncrotonico.

Noi abbiamo preparato quest' acido principalmente allo scopo di ottenere poi per eliminazione d' anidride carbonica un composto isomero o identico all' apiolo o all' isapiolo. I nostri tentativi non sono stati coronati finora da un'esito felice, ma non mancheremo di continuare a sperimentare in questa direzione mutando le condizioni della reazione.

L' acido apioncrotonico si ottiene scaldando a 170° in un bagno ad olio, in un apparecchio a ricadere, 6 gr. d' aldeide apiolica, con 6 gr. di propionato sodico fuso e 30 gr. d' anidride propionica. Il prodotto si solidifica per raffreddamento e trattando la massa cristallina con acqua bollente, che scompone l' anidride acetica, rimane indisciolto una materia gialla cristallina. Questa venne filtrata, lavata e liscivata con una soluzione di carbonato sodico. Il nuovo acido passa nel liquido alcalino, mentre resta indietro una quantità non molto rilevante d' una sostanza resinosa, che contiene aldeide apiolica. Il filtrato alcalino, liberato con etere dalla materia non salificata e concentrato convenientemente, dà per acidificazione con acido solforico diluito, un precipitato bianco, voluminoso, che si fa cristallizzare dall' alcool. In questo modo si ottengono aghi colorati leggermente in giallo, che fondono a 209°.

L'analisi dette numeri concordanti con la formola:

$$C_{13} H_{14} O_6.$$

0,4134 gr. di materia dettero 0,8872 gr. di CO_2 e 0,1988 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	58,53	58,65
H	5,34	5,26

Intorno alla costituzione di questo acido non possiamo per ora pronunciarci in modo definitivo, se la reazione fra l' aldeide apiolica, l'anidride propionica ed il propionato sodico, avviene in modo corrispondente a quella coll' aldeide benzoica, il prodotto ottenuto avrà la costituzione:

$$C_6H \begin{cases} {O \atop O} > CH_2 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ CH: C\,(CH_3).COOH \end{cases}$$

e sarà da chiamarsi più propriamente *acido apionmetacrilico.*

L' acido apioncrotonico o se si vuole apionmetacrilico è quasi insolubile nell'acqua anche bollente, nell'etere, nell'alcool bollente, nell' acido acetico glaciale bollente si scioglie notevolmente e si separa da questi due ultimi solventi in gran parte col raffreddamento in forma di aghetti appena colorati in giallo. L'acido apioncrotonico si scioglie nell'acido solforico concentrato freddo con colorazione gialla, col riscaldamento la soluzione acquista un colore azzurro-verdastro carico.

Il rendimento è molto migliore di quello dell' acido apionacrilico. Da 6 gr. di aldeide apiolica si ottennero 3,8 gr. di acido apioncrotonico.

Il sale sodico si ottiene scaldando l' acido con un quantità di soluzione di carbonato sodico insufficiente a sciogierlo completamente. Filtrando dopo qualche tempo il liquido raffreddato, e svaporando, si ottiene una materia bianca molto solubile nell'acqua.

Il sale baritico si ottiene in forma d'un precipitato bianco, trattando la soluzione del sale sodico con cloruro baritico. Cristallizzato dall'acqua bollente si presenta in forma di aghi filiformi intrecciati.

Il sale calcico $[(C_{13}\,H_{13}\,O_6)_2\,Ca + 5\,H_2\,O]$ precipita dalla soluzione del sale sodico col cloruro calcico. È poco solubile nell'acqua

fredda e si separa dall' acqua bollente per raffredamento in aghi larghi, incolori che perdono a 100° l'acqua di cristallizzazione rimanendo colorati in giallo.

L'analisi dette numeri concordanti colla formola sopraindicata.

I. 0,5548 gr. di materia, seccata sul cloruro di calcio e poi nel vuoto sull'acido solforico, perdettero a 100° 0,0754 gr. di H_2O.

II. 0,3694 di sostanza, deacquificata a 100° e poi scaldata a 130°, dettero 0,0848 gr. di $CaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{26}H_{26}O_{12}Ca + 5H_2O$	e per $C_{26}H_{26}O_{12}Ca$
	I.	II.		
H_2O	13,59	—	13,64	—
Ca	—	6,75	—	7,02

Il sale magnesiaco si ottiene in forma di precipitato cristallino, senza colore, trattando il sale sodico con una soluzione di solfato di magnesio. Il sale magnesiaco è assai più solubile nell'acqua di quello calcico e baritico; il precipitato si scioglie facilmente a caldo per aggiunta di poca acqua e cristallizza poi, sfregando le pareti del vaso con una bacchetta di vetro, in piccoli aghi raggruppati a stella.

Il sale argentico [$C_{13}H_{13}O_6Ag$] si ottiene dal sale sodico in forma d' un precipitato bianco, gelatinoso assai poco solubile nell'acqua. Seccato nel vuoto sull'acido solforico si trasforma in una massa cornea e dura, che fonde col riscaldamento in un liquido nero.

L'analisi diede numeri concordanti con la formola sopraindicata.
0,9624 gr. di sale argentico dettero 0,2776 gr. di argento.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{13}O_6Ag$
Ag	28,84	28,95

La soluzione acquosa mediocremente concentrata dà inoltre le seguente reazioni:

Col solfato di zinco: un precipitato bianco, caseoso, che cristallizza nell'acqua bollente in aghetti raggrupati a stella.

Col solfato di rame: un precipitato verde, poco solubile nell'acqua bollente.

Col nitrato di nichelio: un precipitato biancastro.

Col nitrato cobaltico: un abbondante precipitato roseo.

Col cloruro ferrico: un precipitato bruno.

Come si è detto più sopra, noi abbiamo tentato d'ottenere dall'acido apioncrotonico, per eliminazione di acido carbonico, un composto della composizione dell'apiolo:

$$C_{13} H_{14} O_6 - CO_2 = C_{12} H_{14} O_4.$$

A questo scopo abbiamo distillato il sale calcico dell' acido apioncrotonico colla calce viva ed abbiamo ottenuto un composto, che cristallizza dall' alcool in aghi bianchi, fusibili a 83°, i quali però non hanno la composizione dell'apiolo. Noi tenteremo di eliminare l' anidride carbonica dall' acido apioncrotonico scaldandolo con acido solforico diluito, seguendo cioè il metodo che permette di preparare l'apione dall'acido apiolico.

In questa occasione vogliamo pure accennare, che distillando il sale di calcio dell'acido apiolico colla calce viva, si ottiene un miscuglio di sostanze in parte volatili col vapore acqueo, delle quali non abbiamo potuto finora determinare con certezza la composizione. Il composto, che non è volatile col vapore acqueo, cristallizza dall' alcool in aghi larghi, che fondono al 71-72°, e che all' analisi dettero numeri i quali sembrano accennare alla formola:

$$C_9 H_8 O_5.$$

0,1382 gr. di materia dettero 0,2792 gr. di CO_2 e 0,0604 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9 H_8 O_5$
C	55,09	55,10
H	4,86	4,08

È possibile che questo corpo abbia una costituzione simile a quella della sostanza fusibile a 83°, che si ottiene dall'acido apioncrotonico.

VI. — Azione dell'acido nitrico sull'acido apiolico.

In una Nota pubblicata circa un anno fa nei Rendiconti della

Società chimica tedesca (1) abbiamo accennato brevemente ad un composto nitrico, che si ottiene facilmente per azione dell' acido nitrico sull'acido apiolico, del quale composto non avevamo potuto dare allora con certezza la composizione centesimale. Ultimamente il signor Alessandro Dian ha ripreso nell' Istituto chimico dell' Università di Padova, sotto la sorveglianza di uno di noi, lo studio di questo composto ed è arrivato a risultati che pubblichiamo come appendice al presente lavoro, perchè ci sembrano degni di nota.

Il composto nitrico venne preparato seguendo la indicazione già pubblicata, versando cioè a poco a poco una soluzione di 4 gr. d'acido apiolico nell'acido acetico glaciale (50 c.c.) in 100 c.c. d'acido nitrico della densità 1,40, raffreddato con acqua. Versando il liquido nell'acqua si ottiene un precipitato giallo, che venne fatto cristallizzare moltissime volte prima dall' alcool ordinario e poi dall'alcool acquoso. Dopo una lunghissima serie di cristallizzazioni, durante le quali il punto di fusione resta invariato 117-118°, si ottengono bellissimi aghi gialli, che sono un poco alterabili alla luce.

Le analisi di questo corpo condussero alla formola:

$$C_9 H_8 N_2 O_8.$$

I. 0,1659 gr. di materia dettero 0,2403 gr. di CO_2 e 0,0487 gr. di H_2O.

II. 0,1729 gr. di materia dettero 0,2518 gr. di CO_2 e 0,0513 gr. di H_2O.

III. 0,1820 gr. di materia dettero 0,2660 gr. di CO_2 e 0,0570 gr. di H_2O.

IV. 0,1784 gr. di materia svolsero 17 cc. d'azoto, misurato a 24° e 762,5 mm.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per $C_9 H_8 N_2 O_8$.
	I.	II.	III.	IV.	
C	39,50	39,71	39,86	—	39,71
H	3,66	3,29	3,47	—	2,94
N	—	—	—	10,68	10,29

(1) Berl. Ber. XXI, 2132 e 2133.

Questo composto è insolubile nell'acqua, negli idrati e nei carbonati alcalini. Si scioglie nell'etere, nell'alcool e nell'acido acetico.

La formola sopra indicata sarebbe quella di un *dinitroapione*:

$$C_6(NO_2)_2\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH_2 \quad \begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

e se si considera che l'apione si forma per riscaldamento dell'acido apiolico con acido solforico diluito, ed inoltre che l'acido apiolico dà in soluzione acetica col bromo il *bibromoapione*, non sembra improbabile che il composto fusibile a 117-118° possa avere realmente la formola e la costituzione del dinitroapione.

Se questo fatto venisse a verificarsi, esso avrebbe una singolare importanza, perchè sarebbe forse possibile di preparare il diamidoapione e di ottenere poi da questo un derivato dell'esaossibenzolo. Noi riprenderemo perciò con alacrità lo studio di questo composto nel prossimo anno accademico e riferiremo a suo tempo sull'esito delle nostre esperienze.

Per ultimo vorremmo far notare che il composto nitrico ottenuto da Ginsberg (1) dell'isapiolo, che fonde secondo questo autore a 116°, potrebbe essere identico al dinitroapione. Il composto poi che noi abbiamo ottenuto dall'aldeide apiolica (2), il quale ha il punto di fusione a 137-138°, potrebbe essere forse il derivato mononitrico dell'aldeide apiolica.

---

(1) Berl. Ber. XXI, 11[illegible].
(2) Loc. cit.

Sull'azione del joduro di metile sulla tetrametildiidropiridina.

Nota del dott. F. ANDERLINI.

Nello scorso anno Ciamician e Anderlini (1) studiando il comportamento di alcuni derivati del pirrolo col joduro di metile ottennero dal sale sodico dell'acido α-carbopirrolico una base, che deve essere considerata come una *tetrametildiidropiridina* o *diidroparvolina*, ma per difetto di materia dovettero interrompere le loro ricerche.

Avendo potuto procurarmi nuove quantità di questo alcaloide, in seguito alla liberalità della fabbrica Kalle e C. a Biebrich sul Reno, che volle fornire a questo Istituto il materiale necessario al proseguimento di questi studii, ho cercato di trovare nuovi fatti per stabilire con maggior sicurezza la costituzione chimica della diidroparvolina.

Già nella nota sopracitata (2) è stato fatto cenno che la diidroparvolina reagendo col joduro di metile dà un prodotto dapprima oleoso, che poi si solidifica, il quale non presenta i caratteri ordinari degli ammonii organici, essendo decomponibile dalla potassa. Siccome finora non è conosciuto il comportamento delle diidropiridine secondarie col joduro di metile, ho creduto necessario studiare prima di tutto l'andamento di questa reazione.

Circa un grammo di diidroparvolina venne mescolato lentamente a temperatura ordinaria con eccesso di joduro di metile in apparato a ricadere. La reazione, che ha luogo già spontaneamente, venne compiuta per riscaldamento a b. m.. Per raffreddamento si deposita una materia cristallina, che venne separata dall'eccesso di joduro di metile per filtrazione.

Tentai di purificare il prodotto cristallino sciogliendolo nell'alcool, in cui è solubilissimo, e precipitarlo coll' etere, ma in causa della sua grande alterabilità non ho potuto purificarlo completamente nè, per conseguenza, analizzarlo.

---

(1) Acc. L. R. IV, p. 165 e 198 (2° sem. 1888). Gazz. chim. 18,557,

(2) Ibid.

Per determinare la costituzione del composto così ottenuto, l'ho trasformato in derivato clorurato per doppia decomposizione con cloruro d'argento. A tale scopo lo sciolsi nell'acqua ed agitai la soluzione con cloruro d'argento di recente precipitato, fino a completa trasformazione dei due composti. Il liquido filtrato venne svaporato a b. m. e poi nel vuoto sull'acido solforico ed il residuo vischioso e molto colorato, ridisciolto in poco acido cloridrico diluitissimo, lo trattai con cloruro di oro; si formò un precipitato giallo oleoso, che rapidamente si è solidificato. Il clorcaurato così ottenuto, fatto cristallizzare ripetutamente dall'acido cloridrico assai diluito, si presenta in squamette gialle che fondono costantemente a 100°.

Il punto di fusione, la forma e disposizione dei cristalli di questo cloroaurato dimostrano, che esso è identico a quello della *pentametildiidropiridina*, ottenuta dal n-metilpirrolo. Una determinazione di oro fornì numeri coincidenti colla formola:

$$C^{10} H^{17} N . H Cl . Au Cl^3$$

0,1450 gr. di cloroaurato diedero 0, 0580 gr. di Au.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10} H^{17} N HCl Au Cl^2$
Au	40,00	40,05 (1)

Il composto ottenuto per l'azione del joduro metilico sulla diidroparvolina deve essere perciò il jodidrato di metildiidroparvolina o pentametildiidropiridina. Questo fatto dimostra che la base ottenuta dal carbopirrolato sodico è realmente la diidroparvolina secondaria, e che la reazione col joduro di metile avviene secondo l'eguaglianza:

$$C^5 H^2 (CH^3)^4 NH + CH^3I = C^3 H^2 (CH^3)^4 C CH^3 . HI.$$

Decomponendo con potassa il jodidrato ottenuto per azione del joduro metilico sulla diidroparvolina si forma dunque una base, che evidentemente deve essere identica a quella preparata dal n-metilpirrolo da Ciamician e Anderlini (2) qualche mese fa.

(1) Per il calcolo di questa e delle analisi seguenti feci uso dei pesi atomici Au = 196,2; Cl = 35,4.

(2) Rendiconti Acc. L. V (1° sem. 1889) p. 299, 303. Gazz. chim. 19,103.

Il prodotto che si ottiene dal metilpirrolo è però accompagnato sempre dai pirroli terziari superiori, che si formano contemporaneamente, e la purificazione completa della base libera non è riuscita allora per questa ragione.

Io ho tentato perciò di ottenerla mediante la reazione ora descritta.

Onde avere l'alcaloide terziario esente da sostanze estranee incominciai dal distillare frazionatamente tutto il prodotto primitivo ottenuto dal carbopirrolato sodico, per procurarmi una certa quantità di diidroparvolina pura. Ho raccolto a tal fine la frazione che passa fra i 155 - 165° e di questa ne impiegai la parte bollente a 155 - 160°.

Il punto di ebullizione della diidroparvolina è, secondo le mie esperienze, intorno a 158°. Ciamician e Anderlini lo trovarono a circa 160°.

La quantità di materia impiegata fu di circa 3 grammi. Il jodidrato, ottenuto per azione del joduro di metile sulla base, liberato per filtrazione dall'eccesso del joduro metilico e lavato con etere, venne direttamente decomposto con potassa in soluzione acquosa. Distillando in corrente di vapor d'acqua passa un olio che venne estratto con etere per separarlo dall'acqua. La soluzione eterea, disseccata colla potassa fusa, diede per svaporamento dell'etere un residuo oleoso, che venne disidrato, mediante lunga digestione sulla barite caustica, in apparato a ricadere, e indi distillato frazionatamente.

La maggior parte del liquido passa fra 188 - 190°, le porzioni distillate prima di 188° e dopo 190° costituirono circa un quarto della massa totale del prodotto.

La frazione raccolta fra i 188 - 190°, rettificata una seconda volta, venne in fine distillata sulla barite caustica a pressione ridotta. La parte principale del prodotto, che venne analizzata, bolle fra 45 - 46° a circa 7 mm. di pressione. Siccome questa base è avidissima di ossigeno, che assorbe, resinificandosi con produzione di acqua, ho cercato di evitare il più che mi fu possibile il contatto coll'aria, ma malgrado tutte le cure non ho potuto impedire una lieve colorazione della base.

I numeri che risultarono dall'analisi concordano sufficientemente colla formola:

$C^{10}H^{17}N$,

che fu assegnata a questa base in seguito alle analisi del suo cloroaurato.
0,1308 gr. di sostanza, diedero 0,3802 gr. di CO^2 e 0,1380 gr. di H^2O.
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{17}N$
C	79,27	79,47
H	11,72	11,26

Una parte della base venne trasformata in cloroaurato, per provare ancora una volta, l'identità di questa con quella preparata dal n-metilpirrolo.

Il cloroaurato ottenuto aveva tutte le proprietà di quello descritto da Ciamician e Anderlini e diede all' analisi numeri corrispondenti alla formula del cloroaurato di metildiidroparvolina.
0,0842 gr. di cloroaurato diedero 0,0336 gr. di Au.
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{17}NHCl.AuCl^3$
Au	39,90	40,05

Il dott. G. B. Negri che ha avuto la gentilezza di eseguire lo studio cristallografico di questo cloroaurato, ne ha potuto stabilire inoltre l' identità con quello della base ottenuta da Ciamician e Anderlini dal n-metilpirrolo.

I tentativi fatti per trasformare la pentametildiidropiridina nel corrispondente derivato piridico, per ossidazione con acido solforico non diedero risultati soddisfacenti, perchè mentre fino a 180° l' alcaloide non è intaccato dall' acido solforico concentrato, viene da questo distrutto completamente a temperature più elevate.

I risultati delle mie esperienze e di quelle di Ciamician e Anderlini si possono riassumere brevemente nel seguente modo. Il pirrolo (impiegando l' acido corbopirrolico) viene trasformato dal joduro metilico in una tetrametildiidropiridina secondaria, che bolle a circa 158°, la quale per ulteriore trattamento con joduro metilico dà il jodidrato di una pentametildiidropiridina, che bolle a 188 - 190°, identica a quella che si ottiene direttamente dall'n-metilpirrolo.

La costituzione di quest'ultima sarebbe dunque da rappresentarsi colla seguente formola:

La differenza così notevole nel punto di ebullizione dei due alcaloidi, che non differiscono che per un metile, è senza dubbio un fatto abbastanza strano.

Sull'azione del joduro di metile sulla pentametildiidropiridina. Nota di F. ANDERLINI.

La pentametildiidropiridina è una base terziaria; si poteva quindi aspettarsi, che essa si sarebbe unita ad una molecola di joduro di metile per dare il joduro di un ammonio composto. Essa reagisce di fatto col joduro di metile, ma il prodotto della reazione non ha le proprietà caratteristiche dei joduri degli ammonii organici, perchè viene decomposto dalla potassa.

Il comportamento della pentametildiidropiridina col joduro di metile è assai rimarchevole, perchè essa reagisce sopra due molecole di joduro metilico formando il jodidrato di una diidropiridina eptametilata.

Tutta la pentametildiidropiridina disponibile (circa 1 $^1/_2$ gr.) ottenuta col metodo esposto in una precedente nota, fu introdotta in un apparato a ricadere e mescolata con cautela con un eccesso di joduro di metile. La reazione avvenne a temperatura ordinaria con sviluppo di calore in modo che il joduro metilico entrò in violenta ebullizione, che si dovette moderare raffreddando. Cessata la reazione spontanea scaldai a b. m. per circa un' ora, e poi distillai l' eccesso di joduro di metile. Rimase un residuo bruno e siropposo, che non si solidificò anche per raffreddamento prolungato con ghiaccio e sale.

Non potendo analizzare direttamente questo joduro, perchè non si prestava ad essere purificato, ne ho studiato il cloruro corrispondente, ottenuto per doppia decomposizione col cloruro argentico, e poi i sali della base, che si ottiene per decomposizione del joduro con la potassa. Dalle seguenti esperienze risulta, che il cloridrato di questa deve essere identico a quello preparato dal joduro per doppia decomposizione col cloruro argentico, perchè i due cloridrati danno il medesimo cloroaurato.

La soluzione acquosa del joduro siropposo sopraccennato venne perciò divisa in due parti, una per il trattamento con cloruro di argento, l'altra per la decomposizione colla potassa.

1. *Trattamento con cloruro argentico.*

Una parte della soluzione acquosa venne agitata con cloruro argentico, precipitato di recente, fino a completa trasformazione del joduro organico, ed il liquido filtrato venne svaporato a secco.

La soluzione acquosa di questo sale non precipita con cloruro di platino e coll' acido picrico dà un picrato oleoso. Col cloruro d' oro dà un cloroaurato poco solubile, che mi ha servito per determinare la composizione della nuova base, perchè è fra tutti i sali, quello che meglio si presta ad essere studiato.

Trattando la soluzione del cloridrato, leggermente acidificata con acido cloridrico, con cloruro d' oro, si ottenne un precipitato giallo, che venne fatto cristallizzare molte volte di seguito dall' acido cloridrico diluito bollente. Per raffreddamento si separa allo stato oleoso, ma cristallizza dopo un riposo di alcune ore, formando aghi sottili di un color giallo dorato. Esso fonde a 99,5-100°,5 e diede all' analisi numeri che corrispondono alla formola:

$$C^{12} H^{21} NH Cl. Au Cl^3.$$

I. 0,1658 gr. di sostanza diedero 0,0702 gr. di H^2O e 0,1674 gr. di CO_2.

II. 0,1678 gr. di sostanza diedero 0,0682 gr. di $H^2 O$ e 0,1704 gr. di CO^2.

III. 0,2666 gr. di sostanza diedero 6, 6 c.c. di N misurato a 24° e 764 mm. di pressione.

IV. 0,1004 gr. di sostanza diedero 0,0380 gr. di Au.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per $C^{12} H^{21} NHCl. Au Cl.^3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	27,53	27,69	—	—	27,79
H	4,70	4,51	—	—	4,24
N	—	—	2,76	—	2,70
Au	—	—	—	37,84	37,88

2. *Decomposizione con la potassa.*

La seconda porzione della soluzione del joduro fu trattata con eccesso di potassa. Si separò uno strato oleoso che venne distil-

lato con vapor d'acqua. L'olio, che passava assieme all'acqua, era colorato in giallo ed aveva un odore viroso, penetrante, un po' diverso da quello della pentametildiidropiridina. La nuova base si colora rapidamente all'aria in bruno, probabilmente per assorbimento di ossigeno. Io mi limitai a studiarne i sali in causa della piccola quantità di prodotto di cui disponevo.

Il liquido acquoso distillato venne saturato con acido cloridrico e svaporato a secco prima a b. m. e poi nel vuoto sulla calce. Il cloridrato così ottenuto è deliquiscente e non cristallizza, che lasciandolo per alcuni giorni in un essicatore.

La sua soluzione acquosa non precipita con cloruro di platino, e coll'acido picrico dà un picrato oleoso.

Il sale, che meglio si prestò ad essere studiato, fu il cloroaurato, che è in tutto identico a quello già descritto. La sua purificazione riesce un po' più difficilmente, ed anche dopo una lunga serie di cristallizzazioni, trovai il suo punto di fusione un po' più basso di quello indicato più sopra. Invece di 99,5-100°,5 trovai 99-99°,5.

L'identità dei due sali è però provata in modo indiscutibile dalle seguenti analisi e dallo studio cristallografico comparativo.

I. 0,1772 gr. di sostanza diedero 0,0692 gr. di H^2O e 0,1792 gr. di CO^2.

II. 0,1058 gr. di sostanza diedero 0,0400 gr. di Au.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{12}H^{21}NHCl.AuCl^3$
	I.	II.	
C	27,58	—	27,79
H	4,33	—	4,24
Au	—	37,80	37,88

La comparazione dei cloroaurati, ottenuti per le due differenti vie, venne eseguita gentilmente dal dott. G. B. Negri.

Dai risultati delle proprietà geometriche ed ottiche apparisce chiara l'identità delle due sostanze.

Dalle presenti ricerche risulta dunque che facendo agire il joduro di metile sulla pentametildiidropiridina si ottiene il jodidrato di una nuova base, che contiene due metili di più e che ha la formula:

$$C^{12}H^{21}N.$$

La reazione è perciò da rappresentarsi con la seguente equazione:

$$C^{10}H^{17}N+2CH^3J=C^{12}H^{21}N+2HJ.$$

La costituzione di questo alcaloide, che ha la composizione di una *ettametildiidropiridina*, non si può determinare in base alle esperienze fatte finora. Supponendo che essa sia realmente un derivato piridico si deve ammettere che i due atomi di idrogeno metilenici contenuti nella pentametildiidropiridina sieno stati sostituiti con due metili.

La costituzione della nuova base sarebbe in questo caso da rappresentarsi colla formula seguente:

Padova. Istituto Chimico 1889.

Sopra alcuni derivati dei pirroli terziari:
di CARLO UMBERTO ZANETTI.

In continuazione ai lavori sui pirroli terziarii eseguiti l' anno scorso (1) e quest'anno (2), in questo Istituto, ho voluto studiare

(1) G. De Varda, Rend. Accad. Lincei IV, 1° sem. 756; 2° sem., 182. Gazz. chim. 18, 451 e 546.

(2) G. Ciamician e C. U. Zanetti, Rend. Accad. Lincei V, 1° sem., 14 e 566. Gazz. chim. 19, 90 e 290.

l'azione dell'anidride acètica sul n-etilpirrolo, ed i prodotti di ossidazione del n-metildiacetilpirrolo, approfittando del materiale accumulato nel corso delle precedenti ricerche.

Nella presente nota comunico i risultati delle mie osservazioni, che servono di complemento a quello già pubblicate.

N-ETIL-DIACETILPIRROLO.

Seguendo il metodo adoperato da Ciamician e Silber (1), nella preparazione del n-metildiacetilpirrolo ho riscaldato a 250° per 7 ore in tubo chiuso l' n-etilpirrolo (1 parte) con anidride acetica (10 parti). Il prodotto della reazione bollito con acqua, neutralizzato con carbonato sodico e filtrato, venne estratto parecchie volto con etere; svaporando l'estratto etereo resta indietro un olio denso, che dopo 24 ore solidificò parziàlmente.

Quest'olio non ha un punto d'ebollizione costante, ma passa fra 200 e i 310°; nella distillazione ho raccolto separatamente le due frazioni :

200-285° e 285-310°,

di cui la prima frazione si mantiene liquida a temperatura ordinaria, mentre la seconda dopo poco tempo si solidifica.

La seconda frazione è formata in gran parte dal n-etildiacetilpirrolo. Per purificare questo composto ho distillato la frazione 285-310° a pressione ridotta, per evitare una parziale decomposizione, che si osserva nella distillazione del prodotto greggio a pressione ordinaria.

In questa seconda distillazione la parte principale del prodotto bolle abbastanza costantemente a 29 mm. a 183°, essa è un olio denso, colorato in giallo, di odore penetrante, che ricorda un poco quello di mandorle amare. Per raffreddamento o rimanendo lungo tempo abbandonato a se stesso si solidifica in una massa cristallina, la quale, messa su piatto poroso, fonde poi nettamente a 58-59° in un liquido senza colore.

L' analisi dette numeri, che concordano con quelli calcolati per la formula :

$$C_4 H_2 (CO . CH_3)_2 N . C_2 H_5.$$

(1) Gazz. XVII, 134.

0,2603 gr. di sostanza diedero 0,6376 gr. di CO_2 e 0,1730 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{13}O_2N$
C	66,85	66,98
H	7,38	7,26

L'n-etildiacetilpirrolo è molto solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo, nell'etere petrolico; nell'acqua è meno solubile e si separa sempre allo stato oleoso.

Ritenendo che nella preparazione di questo derivato diacetilico avesse potuto formarsi anche un derivato monoacetilico, ricercai quest'ultimo nella frazione che rimane liquida a temperatura ordinaria e che passa fra 200-285°.

Questa frazione distilla, alla pressione ridotta di circa 85 mm., fra 150-185°; io ho analizzato la porzione raccolta fra 155-165° ed i numeri ottenuti dimostrano trattarsi probabilmente di un miscuglio di un derivato monoacetilico e di un derivato diacetilico.

0,1999 gr. di materia dettero 0,4992 gr. di CO_2 e 0,1426 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_3(CO.CH_3)N.C_2H_5$	e per $C_4H_2(CO.CH_3)_2N.C_2H_5$
C	68,10	70,07	66,98
H	7,92	8,03	7,26

Ottenuto in tal modo l'n-etildiacetilpirrolo era mio desiderio di stabilire le posizioni dei due residui acetilici rispetto all' azoto del nucleo pirrolico, ma la scarsezza di materiale mi impedì di farlo.

Trovandosi nella collezione del nostro Istituto una certa quantità di n-metildiacetilpirrolo fusibile a 133-140°, ottenuto da Ciamician e Silber per trattamento del n-metilpirrolo con anidride acetica, ho cercato di determinare la posizione degli acetili in questo composto, essendo assai probabile che l'n-etildiacetilpirrolo abbia una costituzione analoga a quella del n-metildiacetilpirrolo.

Ossidazione dell'n-metil-diacetilpirrolo.

Feci l' ossidazione dell' n-metildiacetilpirrolo seguendo il pro-

cesso mediante il quale Ciamician e Silber ottennero l'acido carbopirrilgliossilico dall'α-α'-diacetilpirrolo (1).

Ad una soluzione fatta con 400 c.c. di acqua e 4 grammi di n-metildiacetilpirrolo, resa alcalina con piccola quantità di idrato potassico, aggiunsi a caldo ed a poco per volta, una soluzione di 20 grammi di permanganato potassico in 520 c.c. di acqua.

L'ossidazione avvenne prontamente, in fine poi portai tutto all'ebollizione per qualche tempo, onde renderla completa. Terminata la reazione filtrai, ed il filtrato, colorato in giallo, lo ridussi a piccolo volume concentrando a b. m.

La soluzione alcalina, convenientemente concentrata, venne acidificata con acido solforico diluito, ed estratta molte volte con etere. Il liquido etereo dà per evaporazione, il prodotto dell'ossidazione, sotto forma di croste giallastre, che vennero purificate sciogliendole nell'etere acetico e precipitando la soluzione concentrata con etere petrolico. Il composto così ottenuto è di colore giallo chiaro, di reazione nettamente acida, si scioglie con effervescenza nei carbonati alcalini; riscaldato in un tubicino, sotto 100° imbrunisce, verso 155-160° fonde in un liquido nero ed a 165° si scompone con svolgimento di gaz. Esso è molto solubile nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, nel benzolo, nell'etere acetico, e pochissimo nell'etere di petrolio.

Sale argentico $C_8 H_5 Ag_2 NO_5$. Non potendo analizzare l'acido libero per la difficoltà d'averlo puro e per la sua alterabilità, analizzai il suo sale argentico, il quale si ottiene in forma di precipitato giallastro, trattando con nitrato d'argento una soluzione acquosa dell'acido neutralizzata con ammoniaca:

0,0382 gr. di sale argentico diedero 0,0200 gr. di argento metallico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8 H_5 O_5 N Ag_2$
Ag	52,35	52,32

Come si vede questi numeri corrispondono perfettamente a quelli

(1) Ciamician e Silber, Acc. Lincei, Rend. 1886. Gazz. XVI, 373. Berl. Ber. 19, 1956.

richiesti per il sale argentico dell'acido *n-metil-carbopirrilgliossilico*:

$$C_4 H_2 (CO . COO Ag) (COO Ag) N . CH_3.$$

La soluzione acquosa del sale ammonico di quest'acido dà con i reattivi ordinarî le seguenti reazioni :

il cloruro ferrico produce un precipitato rossastro;

l' acetato di piombo produce un precipitato bianco, solubile e caldo in molta acqua;

l'acetato di rame dà un precipitato verde chiaro, insolubile a caldo, solubile in eccesso reattivo;

il cloruro di calcio produce un intorbidamento e dopo qnalche ora si deposita un precipitato leggermente colorato in giallo;

il cloruro di bario non dà alcun precipitato, ma dalla soluzione limpida, dopo ventiquattro ore si osserva un deposito di piccoli mammelloni costituiti da piccoli aghetti riuniti assieme;

il cloruro mercurico rende la soluzione opalina e dopo molto tempo si separa un precipitato bianco-gialliccio.

Con i sali di *manganese*, di *cobalto*, di *nichel*, di *zinco*, di *cadmio*, e di *magnesio* non si ha alcuna reazione apprezzabile.

L'*etere dimetilico dell' acido n-metil-carbopirrilgliossilico* si ottiene riscaldando in apparecchio a ricadere il sale argentico dell' acido con joduro di metile in eccesso, per circa un' ora e mezza. Terminata la reazione si distilla l' eccesso del joduro alcoolico, e si esaurisce il residuo con etere bollente. Svaporando la soluzione eterea resta indietro un olio, che dopo poco tempo si solidifica.

Il prodotto solido colorato in rossastro, venne lavato con soluzione di carbonato sodico per togliere una materia acida che conteneva, e quindi fatto cristallizzare dall'acqua bollente, dalla quale si separa sotto forma di piccoli aghetti bianchi, che al contatto dell'aria si alterano facilmente colorandosi in rosso. Per purificarlo lo si precipita dalla soluzione benzolica concentrata, con etere di petrolio, e si ottiene una materia cristallina senza colore, la quale fonde a 133–136° e si altera all'aria colorandosi in rosso.

Per stabilire la costituzione dell' acido cercai di ottenere il suo composto bromurato per poi vedere se con la reazione di Ciamician e Silber (1) fosse possibile di passare alla metil-bibromoma-

(1) *Studi sulla costituzione di alcuni derivati del pirrolo.* Acc. Lincei, Rend, III. 1887. Gazz. XVII, 262, 269. Berl. Ber. 20,2594.

leinimide, determinando così la posizione dei gruppi carbossilico e gliossilico rispetto all'azoto.

I tentativi fatti per ottenere un composto bromurato dell'acido libero o del suo etere di-metilico non diedero almeno finora buoni risultati.

Padova. Istituto Chimico 1889.

Sopra alcuni derivati della pirrolina.

Nota del Dott. F. ANDERLINI.

Fra i derivati del pirrolo uno dei più interessanti, per le sue proprietà e per la sua costituzione, è il composto bidrogenato scoperto alcuni anni fa da Ciamician e Dennstedt (1) e chiamato da questi chimici *pirrolina.*

Questo alcaloide è stato finora poco studiato; dopo il lavoro di Ciamician e Dennstedt, la pirrolina non ha formato oggetto di altre ricerche e ciò senza dubbio in causa delle non lievi difficoltà, che s'incontrano nella sua preparazione. Per questo motivo si conoscono assai pochi derivati della pirrolina; quelli descritti finora sono: il cloridrato, il cloroplatinato e la nitrosoammina, la cui esistenza dimostra che la pirrolina è una base secondaria. Inoltre è stato studiato il suo comportamento col joduro di metile.

Avendo avuto occasione di preparare alcuni nuovi derivati di questa base, ottenuta per riduzione del pirrolo col metodo di Ciamician e Dennstedt, credo utile descriverli brevemente per caratterizzare meglio le proprietà della pirrolina.

Il *cloridrato* di pirrolina, descritto da Ciamician e Dennstedt, forma una massa cristallina, deliquescente, che scaldata si decompone sviluppando vapori, che arrossano una scheggia d'abete bagnata nell'acido cloridrico.

(1) Acc. L. M. (3) XV (1882-1883.) — Gazz. chim. 18, 395.

Scaldando questo sale con acido cloridrico molto concentrato in tubi chiusi a 130-140°, sembra avvenire una decomposizione, che si manifesta colla formazione di una materia bruna. È probabile perciò che anche in questo modo la pirrolina si trasformi parzialmento in pirrolo.

Il *cloroaurato di pirrolina* si prepara mescolando una soluzione molto concentrata del cloridrato con una soluzione pure concentrata di cloruro aurico. Si forma un precipitato giallo, il quale ridisciolto nell'acido cloridrico molto diluito, si separa allo stato cristallino, concentrando la soluzione nel vuoto. Svaporando questa a b. m. avviene una parziale decomposizione del sale con separazione di oro metallico.

Il cloroaurato di pirrolina è di color giallo ranciato, molto solubile nell'acqua, dalla quale si separa talvolta in cristalli prismatici, bene sviluppati, talvolta in cristallini microscopici aggruppati.

Il suo punto di fusione è a 152°.

Analizzato fornì i risultati seguenti:

0,1242 gr. di cloroaurato diedero 0,0598 gr. di Au.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^4 H^7 NH Cl. Au Cl^3$
Au	48.14	48,11

Il *picrato di pirrolina* si può ottenere trattando la pirrolina libera con una soluzione satura di acido picrico, oppure anche dal cloridrato della base con una soluzione alcoolica di acido picrico in eccesso. Nel secondo caso, siccome il picrato di pirrolina è più solubile dell'acido picrico, è necessario ricristallizzare ripetutamente il prodotto dall' acqua per ottenere una completa separazione.

Il picrato di pirrolina è un sale di color giallo, molto solubile nell'acqua e più ancora nell'alcool, che fonde a 156°.

Seccato nel vuoto sull'acido solforico esso diede all'analisi numeri che concordano colla formola:

$$C^4 H^6 NH. C^6 H^2 (NO^2)^3 OH$$

0,1940 gr. di sostanza, diedero 0,2854 gr. di CO_2 e 0,0626 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^4 H^6 N H. C^6 H^2 (NO^2)^3 OH$
C	40,12	40,26
H	3,58	3,35

Per lenta evaporazione della soluzione acquosa del picrato di pirrolina si ottengono alle volte cristalli bene sviluppati, dei quali il dott. G. B. Negri volle gentilmente eseguire lo studio cristallografico.

Benzoilpirrolina.—La pirrolina reagisce col cloruro di benzoile, dando un composto ben definito. Per prepararlo si scaldano 3 grammi di cloridrato di pirrolina con 8 grammi di cloruro di benzoile (poco più di una molecola) in un tubo a 110° per circa 7 ore. Aprendo il tubo non si manifestò che una debole pressione.

Il prodotto della reazione, ch'era un liquido colorato in bruno, venne digerito con acqua per decomporre l'eccesso di cloruro di benzoile rimasto inalterato e poi trattato con potassa in forte eccesso ed agitato con etere. La soluzione eterea distillata lasciò un residuo bruno e siropposo che venne distillato frazionatamente nel vuoto. La maggior parte del prodotto distillò fra 160-161° a circa 2 mm. di pressione.

Questa frazione, distillata una seconda volta nel vuoto, venne analizzata e diede numeri corrispondenti alla formula:

$$C^4 H^6 N COC^6 H^5.$$

0,3704 gr. di sostanza diedero 1,0358 gr. di CO^2 e 0,2202 gr. di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^4 H^6 (C^6 H^5 CO) N$
C	76,26	76,30
H	6,52	6,35

La benzoilpirrolina è un liquido denso, oleoso, di odore gradevole, che ricorda quello degli eteri benzoici, insolubile nell'acqua, solubile nell'etere; si scioglie con qualche difficoltà nell'acido cloridrico diluito, più facilmente nel concentrato, formando il cloridrato che cristallizza difficilmente.

Il cloridrato si comporta nel modo seguente coi reattivi ordinari;

col *cloruro di platino* dà un precipitato giallo oleoso;

col *cloruro di oro* dà del pari uu precipitato giallo oleoso;

col *cloruro di mercurio* dà un precipitato bianco solubile nell'eccesso di reattivo;

col *joduro di mercurio e potassio* dà un precipitato giallo chiaro oleoso;

col *joduro di cadmio e potassio* un precipitato giallo scuro oleoso;

col *joduro di bismuto e potassio* un precipitato bruno vischioso;

coll'*acido picrico* un precipitato giallo oleoso.

Ho voluto studiare anche il comportamento della pirrolina col cloruro di acetile, ed a tale scopo ho scaldato il cloridrato della base col cloruro di acetile in tubo chiuso a 150°. La reazione è però in questo caso assai più complicata che col cloruro di benzoile ed il prodotto ottenuto, era un miscuglio di diverse sostanze, che non ho potuto separare convenientemente.

Benzilpirrolina.—Per preparare questo composto ho trattato un grammo di pirrolina, in un apparato a ricadere, a poco a poco, con la quantità necessaria (1.82 gr.) di cloruro di benzile. Le due sostanze si combinano con forte sviluppo di calore. Per completare la reazione scaldai per qualche tempo a b. m.

Il prodotto della reazione si solidifica parzialmente; la parte solida, sciolta nell'acqua venne agitata con etere per eliminare le so stanze non salificate. Il liquido acquoso venne poi soprasaturato con potassa ed estratto nuovamente e ripetutamente con etere. Dalla soluzione eterea, disidratata prima con potassa fusa, allontanai la maggior parte dell'etere colla distillazione ed il rimanente posi a digerire con barite caustica. La quantità di prodotto rimasto, dopo aver allontanato tutto l'etere, era sfortunatamente troppo piccola per poterla distillare frazionatamente, tuttavia mi riuscì di raccogliere poche goccie, che passarono qualche grado sopra i 150°, mentre le ultime porzioni, bollivano a temperature assai più elevate.

La porzione raccolta intorno ai 150° formava un liquido oleoso, insolubile nell'acqua e solubile nell'acido cloridrico diluito.

Il cloridrato trattato con cloruro d'oro diede un precipitato giallo, il quale ridisciolto nell' acqua, si separò in bei cristalli aghiformi, che, dopo due cristallizzazioni fondevano costantemente a 111°.

Questo cloroaurato è facilmente solubile nell'acqua e non cristallizza che dalle soluzioni concentrate. Disseccato nel vuoto sull' acido solforico, diede all' analisi numeri corrispondenti alla formola:

$$(C^4 H^6 N . CH^2 C^6 H^5) H Cl . Au Cl^3 .$$

0,0720 gr. di sostanza diedero 0,0284 gr. di Au.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{11} H^{13} N HCl . Au Cl^3$
Au	39.44	39.41

Dal comportamento della pirrolina col cloruro di acetile e con quello di benzile, sembra che in essa possano venire sostituiti più atomi di idrogeno con radicali organici. Sfortunatamente lo studio di queste reazioni richiede una quantità così notevole di base, che per la difficoltà che presenta attualmente la preparazione della pirrolina, non mi è stato possibile di continuarlo.

Padova. Istituto Chimico, 1889.

Sulla trasformazione del pirrolo in tetrametilendiammina;
di G. CIAMICIAN e C. U. ZANETTI.

Alcuni anni or sono il Ladenburg in una serie di ricerche che destarono il più vivo interesse fra i cultori della chimica organica, trovò che l'idrogeno, il quale si svolge dall'alcool per azione del sodio, è in grado di compiere alcuni processi di riduzione, che fino allora non s' erano potuti eseguire o che avvenivano assai stentatamente. Con questo nuovo metodo d' idrogenazione questo valentissimo chimico potè non solo operare la trasformazione delle basi piridiche in piperidiniche, ma potè effettuare facilmente la riduzione dei cianuri, dando così un' ampia applicazione alla reazione del Mendius. — Fra le nuove sostanze scoperte per questa

via meritano speciale interesse due alcaloidi diamminici, la tetrametilendiammina e la pentametilendiammina, ottenute per riduzione rispettivamente dei cianuri d' etilene e di trimetilene. La importanza di queste basi crebbe in seguito ancor di più, allorchè Brieger ed ultimamente Udránszki e Baumann ebbero la fortuna di trovare, che i due alcaloidi della putrefazione, chiamati dal Brieger cadaverina e putrescina, non sono altro che la pentametilendiammina e la tetrametilendiammina.

L'interesse che presentano questi due alcaloidi risiede però principalmente nel fatto, scoperto dal Ladenburg, che essi possono in certe condizioni perdere una molecola d' ammoniaca e trasformarsi in basi imminiche; in questo modo il Ladenburg effettuò la sintesi completa della piperidina, partendo dal cianuro di trimetilene, ed ottenne dalla tetrametilendiammina quella base che Ciamician e Magnaghi avevano preparato del pirrolo per riduzione, ed avevano chiamato *pirrolidina.*

La trasformazione di basi imminiche in diammine, cioè la reazione inversa a quella scoperta dal Ladenburg, è un fatto finora assai raramente osservato e noi crediamo perciò, che il passaggio dal pirrolo alla tetrametilendiammina, anco per le condizioni speciali in cui esso si effettua, non sia privo d'importanza e sia da annoverarsi fra quelle reazioni a sorpresa, che non sono rare nella storia chimica del pirrolo.

Alcuni anni or sono Ciamician e Dennstedt ottennero per azione dell' idrossilammina sul pirrolo un composto, a cui essi attribuirono la formula:

$$C_4 H_8 N_2 O_2,$$

senza descrivere però nessun fatto, che potesse servire di criterio per giudicare della sua costituzione. Riprendendo qualche tempo fa, lo studio di questa singolare sostanza, chiamata da uno di noi *pirrolidrossilammina* (1), abbiamo potuto confermare tutti i dati osservati da Ciamician e Dennstedt e non abbiamo da aggiungere alla descrizione delle loro esperienze, che qualche dettaglio intorno alla

(1) Vedi G. Ciamician. *Il pirrolo ed i suoi derivati.* Memorie R. A. d. Lincei (4) IV, 376.

PREPARAZIONE DELLA PIRROLIDROSSILAMMINA.

Noi abbiamo ottenuto una quantità soddisfacente di prodotto, che corrisponde al 35 per cento del pirrolo impiegato, operando nel seguente modo, che come si vedrà è poco differente da quello descritto da Ciamician e Dennstedt.

Il pirrolo distillato di fresco, a 10 gr. per volta, sciolto in 100 gr. di alcool al 90 p. cento, viene bollito a b. m., a ricadere, con 12 gr. di cloridrato di idrossilammina e 8 gr. di carbonato sodico anidro, per 17 ore. Durante la reazione si forma nel tubo del refrigerante un sublimato di carbonato ammonico, osservato anche da Ciamician e Dennstedt, e verso la fine dell'ebollizione, il liquido, che in principio è senza colore, acquista una tinta gialla. Per eliminare il solvente conviene, ad operazione finita, distillare l'alcool a b. m. a pressione fortemente ridotta, perchè altrimenti il prodotto rimane intensamente colorato. Svaporando l'alcool nel vuoto rimane invece un residuo colorato leggermente in giallo rossastro, che si riprende con acqua fredda e si lava indi sul filtro con acqua prima e poi con alcool diluito al 60 p. cento. In questo modo si ottiene una materia quasi bianca, che può servire per le ulteriori esperienze da descriversi più avanti, e che si purifica ulteriormente per l'analisi, facendola cristallizzare alcune volte dall'alcool ordinario, impiegando nero animale per scolorare del tutto le soluzioni. Se queste sono convenientemente concentrate, si separano per raffreddamento e riposo minutissimi cristalli bianchi, che fondono a 173° in un liquido senza colore. (1)

Un'analisi, eseguita con un campione della pirrolidrossilammina così purificata, dette numeri, che confermano perfettamente la formola trovata da Ciamician e Dennstedt.

0,1752 gr. di materia seccata nel vuoto sull'acido solforico dettero 0,2654 gr. di CO_2 e 0,1120 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2O_2$
C	41,32	41,38
H	7,10	6,89

(1) Mentre nella Gazzetta chimica (14, 156) si trova il punto di fusione esatto, nei rendiconti della società chimica tedesca (Berl. Ber. 17, 533) è stampato per errore 175°.

Noi abbiamo tentato di determinare il peso molecolare della pirrol-idrossilammina col metodo di Raoult-Beckmann e sebbene per la insolubilità del composto i numeri qui sotto indicati non siano molto attendibili, pure crediamo escludano ogni dubbio sulla grandezza della sua molecola. L' esperienza venne fatta in soluzione acetica, perchè negli altri solventi ordinariamente usati, la pirrolidrossilammina è a freddo ancora meno solubile.

0,0354 gr. di sostanza sciolti in 14,77 gr. di acido acetico glaciale, produssero un abbassamento termometrico di 0°,093 in media.

Da questi dati si calcola :

concentrazione	peso molecolare trovato	peso mol. calcolato per $C_4H_8N_2O_2$
0,2397	100	116

Idrogenazione della pirrolidrossilammina.

Fra i diversi tentativi, fatti per scoprire la costituzione di questo corpo, ha dato il risultato più importante quello che descriviamo nel presente capitolo.

Noi abbiamo scelto subito come metodo di riduzione della pirrolidrossilammina quello di cui si è servito il Ladenburg nelle sue ricerche menzionate in principio di questa nota.

La pirrolidrossilammina venne sciolta nell' alcool assoluto (9 gr. in 450 cc.) ed alla soluzione vennero aggiunti a poco a poco, prima a freddo e poi a caldo , piccoli pezzetti di sodio metallico, fino a che il metallo non era più attaccato dal liquido, anche dopo prolungata ebollizione. Terminata la riduzione si tratta il contenuto del pallone con acqua e si distilla. Passa un liquido di intensa reazione alcalina , che si satura con acido cloridrico e si svapora a secchezza. Il residuo cristallino è sempre più o meno colorato in rosso bruno e lo è maggiormente se si aggiunge un eccesso di acido cloridrico nel salificare l' alcaloide. Il cloridrato greggio così ottenuto , venne distillato in soluzione acquosa con un forte eccesso di potassa, ed il distillato , saturato nuovamente esattamente con acido cloridrico, fu portato a secco. Il cloridrato ottenuto questa seconda volta è poco colorato; pesa 4,5 gr. (proveniente da 9 gr. di pirrolidrossilammina) e forma una massa cristallina, solubilissima nell'acqua ma non deliquescente, che venne

purificata ulteriormente facendola cristallizzare dall'alcool bollente (a 95 p. cento) in cui non è molto solubile. Per raffreddamento delle soluzioni alcooliche si depositano squamette senza colore, che vennero seccate nel vuoto ed analizzate. Dalle soluzioni madri si separano per concentrazione nuove quantità della stessa materia, cristallizzata alle volte in aghetti, e soltanto nei liquidi ultimi, che restano indietro dopo avere separato, per la sua insolubilità, quasi completamente il cloridrato del prodotto principale della riduzione, sono contenute, assieme al cloruro ammonico, piccole quantità di un cloridrato deliquescente, di cui diremo più avanti quel poco che abbiamo potuto scoprire.

Il cloridrato ora descritto dette all'analisi numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola del *cloridrato di tetrametilendiammina*

$$C_4 H_8 (NH_2)_2 (HCl)_2,$$

del quale esso possiede realmente tutte le proprietà.

0,1962 gr. di materia dettero 0,2150 gr. di CO_2 e 0,1605 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4 H_{11} N_2 Cl_2$
C	29,88	29,85
H	9,08	8,70

Prima di procedere ad una dettagliata ed accurata comparazione dei sali dell'alcaloide da noi ottenuto, con quelli della tetrametilendiammina, allo scopo di togliere ogni dubbio sulla identità dei due prodotti preparati per vie così differenti, abbiamo creduto necessario studiare le proprietà della base libera proveniente dal pirrolo per confrontarle con quelle dell'alcaloide di Ladenburg.

A questo scopo abbiamo distillato il cloridrato analizzato, con un eccesso di soda caustica ed il prodotto ottenuto, separato dall'acqua e seccato accuratamente con potassa caustica, venne distillato. L'alcaloide bolle a 158-159° alla pressione di 764,5mm., è un liquido incoloro, che spande fumi all'aria umida, che posto in un miscuglio frigorifero si solidifica completamente e fonde poi

a 27-28°. Ladenburg (1) trovò il punto di ebollizione della base ottenuta dal cianuro d' etilene a 158-160° ed il punto di fusione a 23-24°.

L'analisi del nostro prodotto dette numeri, che concordano perfettamente con quelli richiesti dalla formula:

$$C_4 H_8 N_2 H_4.$$

0,1437 gr. di sostanza dettero 0,2882 gr. di CO_2 e 0,1793 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4 H_{12} N_2$
C	54,70	54,55
H	13,86	13,63

Noi abbiamo preparato il composto benzoilico dell'alcaloide derivante dalla pirrolidrossilammina, seguendo il metodo col quale Udránszki e Baumann (2) ottennero la dibenzoiltetrametilendiammina. Il cloridrato dell'alcaloide (0,5 gr.) sciolto nell'acqua (117 cc.), venne trattato con una soluzione di soda caustica al 10 p. cento, (40 cc.), ed il liquido agitato con cloruro di benzoile (5,8 c.c.). Si separa subito una materia bianca, molle ed oleosa in principio, che diventa dopo qualche tempo cristallina. Il derivato benzoilico filtrato e seccato, venne sciolto nell' alcool, precipitato con acqua ed indi fatto cristallizzare dall'alcool caldo. Da questo solvente si separa in squamette bianche, splendenti, che fondono a 177-178°. Udránszki e Baumann trovarono il punto di fusione 175-176°.

L'analisi dette numeri che concordano colla formola:

$$C_4 H_8 (N H C O C_6 H_5)_2,$$

0,1495 gr. di sostanza dettero 0,3994 gr. di CO_2 e 0,0944 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{18} H_{20} N_2 O_2$
C	72,84	72,96
H	7,02	6,76

(1) Berl. Ber. 19, 780.
(2) Ibid. 21, 2938.

Sebbene le esperienze ora descritte escludano quasi ogni dubbio sulla identità della base da noi ottenuta con la tetrametilendiammina, pure siamo lieti di aver potuto comparare direttamente alcuni sali di questa con quelli dell'alcaloide proveniente dalla pirrolidrossilammina. Questo studio comparativo ci è stato reso possibile dalla squisita gentilezza del prof. A. Ladenburg, il quale ci inviò un campione del cloridrato della base da lui scoperta e noi compiamo un grato dovere ringraziandolo qui pubblicamente. Il nostro compito ci venne poi assai facilitato dalla non comune abilità del dott. G. B. Negri, il quale volle gentilmente eseguire la comparazione delle forme cristalline dei cloroplatinati e dei picrati delle due basi di diversa provenienza dimostrandone l'identità.

Il cloroaurato di tetrametilendiammina (1) si separa, trattando la soluzione non troppo diluita del cloridrato, con cloruro d'oro, in aghi filiformi raggruppati, che sono molto solubili nell'acqua bollente, da cui si separano per raffreddamento in aghi riuniti concentricamente. Fonde con decomposizione verso i 210°.

Dalle esperienze ora descritte risulta in modo evidente l'identità del prodotto di riduzione della pirrolidrossilammina colla tetrametilendiammina. Per rendere completa la comparazione di quest'ultima con la base da noi ottenuta, abbiamo voluto *trasformarla in pirrolidina.*

A tale scopo abbiamo preparato nuovamente il cloridrato, sciogliendo la base pura nell'acido cloridrico e svaporando a secco la soluzione. In questa occasione abbiamo osservato, che quando la base è pura, il cloridrato rimane perfettamente bianco, anche se si impiega nella sua preparazione un eccesso d'acido cloridrico.

Il prodotto così ottenuto venne trasformato in cloridrato di pirrolidina seguendo il metodo indicato dal Ladenburg (2). La massa cristallina ben secca venne riscaldata rapidamente a fiamma libera in una stortina di vetro poco fusibile. Il sale fonde e con una

(1) Il prof. Ladenburg ci comunica gentilmente, che nella sua Nota nei rendiconti della Società chimica tedesca (Berl. Ber. 19, 780) è incorso un errore di stampa a proposito della solubilità del cloroaurato di tetrametilendiammina (a pag. 782) invece di: " das Golddoppelsalz ist sehr schwer löslich " deve dirsi: " das Golddoppelsalz ist *nicht* sehr schwer löslich. "

(2) Berichte 18, 3101.

specie d'effervescenza si volatilizza formando un sublimato nel collo della storta, che in principio è bianco, ma che poi si colora in giallo bruno. Tutto il prodotto venne sciolto nell'acqua e trattato con un eccesso di potassa pesta. Si svolge abbondantemente ammoniaca e si separa un olio colorato in bruno, che venne estratto con etere. Agitando con acido cloridrico la soluzione eterea, la pirrolidina passa nel liquido acquoso, che lascia indietro per evaporamento a b. m. un residuo cristallino, deliquescente. Dal cloridrato notevolmente colorato, si ottenne per distillazione con potassa nuovamente la base libera, che venne saturata con acido cloridrico ed indi convertita in cloroaurato. Questo, che si separa subito in forma di precipitato giallo, venne fatto cristallizzare dall'acqua bollente, dalla quale si deposita per raffreddamento in aghi ramificati, che fondono a 205-206°.

All'analisi si ebbero numeri corrispondenti alla formola:

$$C_4 H_8 NH . HCl. Au Cl_3.$$

gr. 0,1368 di sostanza dettero gr. 0,0654 di oro.

In 100 parti:

		trovato	calcolato per $C_4 H_{10} N Au Cl_4$
Au	(1)	47,80	47,83

L'identità della base preparata dalla pirrolidrossilammina con la pirrolidina s'è potuta stabilire inoltre, anche comparando direttamente il cloroaurato analizzato con un campione di quello della pirrolidina ottenuta da Ciamician e Magnaghi per riduzione del pirrolo.

La reazione ora descritta offre, come si vede, un nuovo mezzo per passare dal pirrolo alla pirrolidina.

Per ultimo dobbiamo dire qualche parola sui prodotti che rimangono indietro nei liquidi alcoolici nella purificazione del cloridrato di tetrametilendiammina. Concentrando questi si ottiene prima una cristallizzazione di cloruro ammonico ed il liquido filtrato dà, per completo svaporamento, un residuo cristallino, deliquescente, molto colorato. Diremo subito che la piccola quantità

(1) Au=196,2.

di questo cloridrato, che è certo diverso da quello della tetrametilendiammina e della pirrolidina, non è stata sufficiente per potere determinare la sua composizione. Esso dà col cloruro d' oro un clorcaurato molto solubile e col cloruro platinico, dopo qualche tempo, un precipitato, che cristallizza in modo indistinto.

AZIONE DELLA FENILIDRAZINA SULLA PIRROLIDROSSILAMMINA.

Dalle esperienze descritte fin qui risulta, che la pirrolidrossilammina deve contenere una catena di atomi disposti nel seguente modo:

$$N-C-C-C-C-N$$

e tenendo conto della sua formazione dal pirrolo e dall' idrossilammina, con eliminazione d'ammoniaca, si può supporre che essa abbia la seguente costituzione:

$$\begin{array}{l} CH{=}CH\,.\,NH(OH) \\ | \\ CH{=}CH\,.\,NH(OH), \end{array}$$

la quale forse non è essenzialmente diversa da quest'altra;

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH:N(OH) \\ | \\ CH_2 - CH:N(OH). \end{array}$$

Queste due formole potrebbero rappresentare le due forme tautomere di uno stesso composto, che sarebbe la *diossima dell'aldeide succinica*. Esse sarebbero analoghe alle due forme, nelle quali si suppone possano manifestarsi in reazioni differenti certi chetoni e specialmente i γ-dichetoni, che corrisponderebbero perfettamente al nostro caso. Si sa p. es. che l'acetonilacetone:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH_3 \\ | \\ CH_2 - CO - CH_3 \end{array}$$

reagendo sull' ammoniaca e sulle ammine primarie, assume prima probabilmente la forma instabile:

$$\begin{array}{l} CH = C(OH)\,.\,CH_3 \\ | \\ CH = C(OH)\,.\,CH_3 \end{array}$$

Noi non possiamo decidere per ora definitivamente la questione sulla costituzione della pirrolidrossilammina, ma pure dall'insieme dei fatti ci sembra abbastanza probabile, che questo composto sia da considerarsi come la diossima dell'aldeide succinica.

Con questa supposizione sta in buona armonia il fatto, che la pirrolidrossilammina reagisce, se viene riscaldata colla fenilidrazina, probabilmente secondo l'uguaglianza:

$$C_4H_8N_2O_2+2C_6H_5N_2H_3=2NH_3O+C_4H_8N_2(C_6H_5)_2,$$

dando origine ad un composto, che ha la composizione del *diidrazone dell'aldeide succinica.*

Se si riscalda la pirrolidrossilammina con fenilidrazina in un tubo d'assaggio, si ottiene un liquido giallo e continuando a scaldare, si nota uno svolgimento di gaz e l'odore d'acido prussico. Trattando il prodotto con acqua ed acidificando con acido acetico, si ottiene una materia oleosa, che dopo qualche tempo, si solidifica in fiocchi giallastri. È assai probabile, che, in questa reazione, forse per prolungato riscaldamento, si formi in piccola quantità un derivato indolico, perchè bollendo il liquido acquoso si avverte distintissimo l'odore d'indolo e si ha pure coi vapori la reazione col fuscello d'abete bagnato d'acido cloridrico.

Per preparare il nuovo composto idrazinico si riscalda la pirrolidrossilammina in porzioni di mezzo grammo per volta, con 1 gr. di fenilidrazina in tubi d'assaggio in un bagno ad olio a 210°. Appena avvenuta la fusione si lascia raffreddare, si scioglie il prodotto di ciascun tubo in 2 c.c. d'acido acetico al 50 p. cento e si versa la soluzione acetica in 100 c.c. d'acqua. Il liquido si intorbida e dopo qualche tempo si deposita un precipitato giallastro, che si fa cristallizzare ripetutamente dall'alcool bollente. Per raffreddamento si separano squamette quasi bianche, che fondono a 124-125° in un liquido giallo; per prolungato riscaldamento questo si scompone con svolgimento di gaz.

Le analisi condussero, come si è detto, alla formola dell'idrazone dell'aldeide succinica che sarebbe:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH:N_2HC_6H_5 \\ | \\ CH_2.CH:N_2HC_6H_5. \end{array}$$

I 0,1356 gr. di materia dettero 0,3567 gr. di CO_2 e 0,0896 gr. di H_2O.

II 0,1020 gr. di materia svolsero 19,0 cc. di azoto misurato a 22° e 763,2 mm.

III 0,1240 gr. di materia dettero 0,3280 gr. di CO_2 e 0,0840 gr. di H_2O.

IV 0,1154 gr. di materia diedero 0,3071 gr. di CO_2 e 0,0748 gr. di H_2O.

V 0,1514 gr. di materia diedero 0,3994 gr. di CO_2 e 0,0976 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato					calcolato per $C_{16}H_{18}N_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	71,74	—	72,05	72,51	71,95	72,18
H	7,34	—	7,33	7,20	7,17	6,77
N	—	21,15	—	—	—	21,05

Questo composto è insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, nell'alcool e nel benzolo; dalla soluzione benzolica precipita per aggiunta di etere petrolico in squamette. La sostanza non s'è ottenuta mai perfettamente bianca, ma sempre di un lieve colore giallo paglierino, che non perde anche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dal benzolo. È un composto poco stabile e standо esposto all' aria ed alla luce si colora in giallo tendente al rosso, questa decomposizione viene assai favorita dal riscaldamento, anche se la temperatura non supera i 100°.

Queste proprietà ricordano molto quelle degli idrazoni, che sono in genere composti poco stabili, mentre invece sono stabilissimi i prodotti di sostituzione della fenilidrazina con radicali acidi, così per esempio la succinil-di-fenilidrazina (1), che differisce dal composto in discorso per due atomi di ossigeno, fonde a 219° e forma squamette bianche e splendenti molto stabili.

Se il composto fusibile a 124-125° è realmente l' idrazone dell' aldeide succinica, la sua formazione dalla pirrolidrossilammina corrisponderebbe alla reazione di F. Just (2), il quale ottenne gli

(1) Vedi C. U. Zanetti, R. Acc. Lincei V, I; 225—Gazz. chim. 19, 115.

(2) Berl. Ber. 19, 1205.

idrazoni dalle ossime per doppia decomposizione con la fenilidra zina.

Noi continueremo le ricerche qui accennate, allo scopo di stabilire definitivamente la costituzione della pirrolidrossilammina e dell' idrazone corrispondente e tenteremo di ottenere dall' una o dall'altra di queste sostanze l'aldeide succinica, che non è ancora conosciuta. Dai saggi preliminari fatti finora sembra però che questo compito presenti non lievi difficoltà, speriamo invece che sarà più facile trasformare il composto idrazinico in un derivato dell'indolo, che secondo le nostre previsioni dovrebbe essere un diindolo.

Padova. Istituto Chimico 1889.

Sopra alcuni derivati dell' indolo

di G. CIAMICIAN e C. ZATTI.

In un lavoro pubblicato l'anno scorso (1), abbiamo descritto un metodo che permette d' ottenere in rilevante quantità dal metilchetolo l' acido α-indolcarbonico. La trasformazione di quest' ultimo in indolo non è stata ancora effettuata in modo soddisfacente, sebbene questa reazione presenti un certo interesse, perchè col passaggio dall'acido α-indolcarbonico all'indolo, si compie indirettamente anche quello dell'α-metilindolo (metilchetolo) all'indolo. L'acido α-indolcarbonico è un composto molto stabile, quando è perfettamente puro fonde a 203-204° quasi senza decomposizione e se lo si riscalda sopra il suo punto di fusione, p. es. a 230° (2), non avviene una scissione netta in acido carbonico ed indolo. Quest'ultimo si forma pure solamente in assai piccola quantità, riscaldando l'acido α-indolcarbonico con acqua a 200° o con cloruro di zinco (3).

(1) Rend. Acc. Lincei IV, 1° semestre, 747 e Gazz. chim. 18, 386.
(2) Liebig's Annalen 236, 144.
(3) Berl. Ber. 19, 1567,

La scomposizione dell' acido α-indolcarbonico avviene invece in modo abbastanza regolare, se si impiega il sale calcico e lo si distilla con la calce. La reazione ordinaria dà dunque anche in questo caso buoni risultati e noi abbiamo preparato in questo modo una certa quantità di indolo, che ci ha servito per le esperienze che descriviamo nella presente comunicazione.

Il sale calcico dell'acido α-indolcarbonico venne preparato saturando a caldo la soluzione acquosa dell' acido con carbonato di calcio e svaporando a secco il liquido filtrato. Il sale ottenuto venne distillato con un peso due o tre volte maggiore di calce parzialmente idratata, a piccole porzioni, in stortine di vetro poco fusibile, in un bagno di lega da saldare. Riscaldando lentamente il miscuglio, distilla un olio, per lo più colorato in giallo, che si solidifica nel collo della storta. Il prodotto greggio si purifica facilmente distillandolo con vapore acqueo e facendolo poi cristallizzare dall'etere petrolico. Esso ha tutte le proprietà dell' indolo; il rendimento ascende a 50 p. cento del sale calcico impiegato. Se si riflette ohe col metodo di E. Fischer, il metilchetolo può prepararsi agevolmente in grandi quantità e che da questo si ottiene l' acido α-indolcarbonico con un rendimento di circa 50 p. cento, la reazione ora descritta apparisce, fra quelle che erano note finora, forse la più adatta per servire alla preparazione dell'indolo. In un lavoro di recentissima pubblicazione però, i signori Mauthner e Snida (1) descrivono la formazione dell' indolo per distillazione del sale calcico dell'acido fenilamideacetico con formiato di calcio, e per la semplicità del processo stesso, forse più che per la quantità di indolo che esso origina, ci sembra, che il loro metodo si raccomandi più del nostro.

Come appendice alla descrizione del comportamento chimico dell'acido α-indolcarbonico diremo ancora, che distillando un miscuglio del sale calcico con formiato di calcio, non si ottiene l' aldeide indolcarbonica, ma solamente indolo e su per giù nelle stesse quantità come se invece del formiato si fosse impiegata la calce. È da notarsi che anche l' acido α-carbopirrolico si comporta in modo analogo.

(1) Monatshefte für Chemie X, 250.

Prima di descrivere quelle esperienze che ci hanno occupato maggiormente, vogliamo accennare brevemente ad alcune proprietà dell' indolo, che non sono state osservate fin qui o che non sono state poste sufficientemente in rilievo.

L'indolo fonde a 52°,5 e bolle senza decomposizione a 253-254° a 762,2mm. Le due temperature si intendono corrette. Il punto di ebollizione dell' indolo che si trova nei trattati è 245-246° (1). L'indolo da noi preparato dava tutte le reazioni descritte dai vari autori, noi abbiamo osservato inoltre le seguenti:

L' isatina produce nella soluzione d' indolo nell' acido solforico concentrato una bellissima colorazione rosso intensa, che col tempo diventa bruna.

L'allossana produce nelle stesse condizioni una colorazione verde smeraldo anch'essa fugace.

Il benzile dà coll' indolo in soluzione solforica, a caldo, una colorazione gialla tendente al bruno.

Queste reazioni sono proprie, come è noto, facendo astrazione della differenza nei colori, che variano di sostanza a sostanza, a tutti corpi appartenenti al grande gruppo furfuranico.

L' indolo resiste assai meno dei suoi omologhi (metilchetolo e scatolo) all' azione degli acidi minerali e ricorda nel suo comportamento con questi le note proprietà del pirrolo. Non si scioglie nell'acido cloridrico concentrato freddo; bollendo, l'acido si colora in giallo senza sciogliere gran parte del composto, e l' indolo si converte più o meno completamente in una materia resinosa, rossastra, insolubile nell' acqua e solubile nell' alcool. La soluzione alcoolica dà con acqua un precipitato bianco e fioccoso, che per ebollizione del liquido si rapprende in una massa molle d' un colore giallo intenso. Bollendo l' indolo con acido cloridrico diluito si produce la stessa materia resinosa, che si discioglie nel liquido per prolungata ebollizione. Trattando con acqua o raffreddando la soluzione si separa del pari una materia fioccosa di colore bianco.

Azione dell'anidride acetica sull'indolo.

Le prime esperienze che abbiamo eseguito coll' indolo da noi

(1) Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie;* 2a edizione, III volume, pag. 725.

preparato, sono state quelle che riguardano il comportamento di questo corpo coll'anidride acetica, per stabilire definitivamente la costituzione dell'acetilindolo, che A. von Baeyer (1) ottenne direttamente dall'indolo fino dal 1879. Alcuni mesi fa (2) uno di noi preparò, facendo agire l'anidride acetica a 220-230° sull'acido α-indolcarbonico, due composti, il β-acetilindolo e il β-n-diacetilindolo, che per le loro proprietà si avvicinano molto a quelli descritti da Baeyer, ma che si ritennero diversi da questi, perchè presentavano differenze a priori non trascurabili nei punti di fusione. La questione dovette allora rimanere sospesa e noi abbiamo ripreso lo studio dei derivati acetilici dell'indolo appunto per decidere se i composti ottenuti direttamente da quest'ultimo fossero o no diversi da quelli provenienti dall'acido indolcarbonico.

Le nostre esperienze dimostrarono che *l'indolo dà coll'anidride acetica gli stessi composti che si ottengono dall'acido indolcarbonico, e che per conseguenza le due sostanze scoperte da Baeyer sono il β-acetilindolo* ed il *β-n-diacetilindolo.* In questa occasione ci parve però indispensabile sentire anche il parere del celebre chimico di Monaco, al quale porgiamo i nostri più sentiti ringraziamenti per la gentilezza che volle dimostrarci. L'illustre professore Adolfo von Baeyer ci scrisse dicendoci essere anch'egli convinto, che gli acetilindoli da lui scoperti sono identici a quelli preparati da noi.

Le piccole differenze nei punti di fusione dipendono in parte dall'avere noi impiegato un termometro secondo Zincke (3), la cui scala incomincia col punto 100°, di modo che le temperature date da noi possono quasi considerarsi corrette, ed inoltre per avere potuto purificare più completamente i composti in questione, che il prof. Baeyer dovette limitarsi a studiare superficialmente, per la grandissima difficoltà che presentava allora la preparazione dell'indolo da lui scoperto.

(1) Berl. Ber. 12, 1314.

(2) Rend. Acc. Lincei. V, 1° semestre, 221. Gazz. chim. 19, 107.

(3) Il termometro da noi adoperato fa parte già da molti anni della collezione di questo Istituto e porta la firma del dottor H. Geissler. Noi lo abbiamo provato più volte e lo abbiamo trovato perfettamente esatto. Lo spostamento del punto 100° è trascurabile, il punto d'ebollizione dalla naftalina dato da questo termometro, corrisponde perfettamente a quello trovato da Crafts.

Premesso questo passiamo alla descrizione delle nostre esperienze.

L' indolo venne scaldato con 10 volte il suo peso di anidride acetica in tubi chiusi a 180-200° per 4 ore. Dopo il riscaldamento il contenuto del tubo è formato da un liquido nero, che venne distillato a pressione ridotta a b. m. per eliminare l' eccesso di anidride acetica. Il residuo si solidifica col raffreddamento e forma una massa cristallina, che è quasi completamente solubile nel benzolo freddo. La piccola parte che resta indisciolta, purificata per sublimazione fra due vetri d' orologio, fonde da prima 188-190°, ma il punto di fusione del materiale più puro si trova essere 190-191°. Questo composto è quasi insolubile a freddo nell' acqua e nel benzolo, vi si scioglie invece a caldo e cristallizza per raffreddamento in aghi senza colore. Sublima facilmente in squamette, che hanno spesso una forma triangolare. Questo composto è identico al

$$\beta\text{-}acetilindolo \quad C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C\,COCH_3 \\ \| \\ CH \\ | \\ NH \end{matrix} \right.$$

ottenuto dall'acido α-indolcarbonico (1), e come s'è detto più avanti, deve essere pure identico all'acetilindolo di Baeyer.

Il prodotto principale della reazione non è però il β-acetilindolo, ma è l'altra sostanza, facilmente solubile nel benzolo a freddo, la quale si trova perciò nel liquido filtrato. Per ottenerla allo stato puro, si agita la soluzione benzolica con nero animale e la si precipita, dopo averla concentrata convenientemente, con etere petrolico. Ripetendo più volte questa operazione, si separa una materia quasi bianca, che viene purificata completamente per sublimazione. Si ottengono in tal modo aghetti senza colore, che si fanno cristallizzare per ultimo da un miscuglio di benzolo ed etere petrolico. Per raffreddamento si depositano squamette, e dalle soluzioni più diluite aghi raggruppati, che fondono a 150-151°.

(1) Vedi Zatti, *Sull' azione dell' anidride acetica sull' acido α-indolcarbonico.* Rend. Acc. Lincei IV (2° sem.), 184 e Gazz. chim. 18, 416.

Questo composto ha la composizione di un diacetilindolo ed è precisamente il

$$\beta\text{-}n\text{-}diacetilindolo\ C_6H_4\begin{matrix} C\,COCH_3 \\ \quad\diagup\ \ \diagdown\!\!\diagdown \\ \qquad\qquad CH \\ \quad\diagdown\ \ \diagup \\ NCOCH_3 \end{matrix}$$

perfettamente identico a quello preparato da uno di noi dall'acido β indolcarbonico (1). Esso corrisponde evidentemente a quella sostanza, più solubile nel benzolo del β-acetilindolo, che Baeyer trovò fondere a circa 146° e di cui non determinò la composizione.

Le nostre analisi confermano pienamente la formola già determinata alcuni mesi or sono da uno di noi.

I. 0,1636 gr. di sostanza sublimata e cristallizzata dal benzolo ed etere petrolico dettero 0,4316 gr. di CO_2 e 0,0848 gr. di H_2O.

II. 0,1518 gr. di sostanza depurata per sublimazione dettero 0,3994 gr. di CO_2 e 0,0782 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{11}NO_2$
	I.	II.	
C	71,95 (2)	71,73	71,64
H	5,75	5,72	5,47

Sebbene le esperienze ora descritte non lasciassero dubbio alcuno sulla identità dei due acetilindoli provenienti dall'indolo, con quelli ottenuti dall' acido α-indolcarbonico, pure abbiamo voluto per un eccesso di scrupolosità, determinare nuovamente la costituzione di questi composti.

A tale scopo abbiamo prima di tutto trasformato il diacetilindolo nel derivato monoacetilico, per ebollizione con una soluzione piuttosto concentrata di carbonato sodico. Il diacetilindolo si scioglie difficilmente nel liquido alcalino, ma prolungando l'ebollizione finisce col sciogliervisi completamente; per raffreddamento si se-

(1) Rend. Acc. Lincei V, (1° sem.), 221 e Gazz. chim, 19, 107.

(2) La sostanza conteneva tracce di benzolo, che perde difficilmente nel vuoto.

para una parte del composto monacetilico formatosi, che si estrae completamente agitando il liquido alcalino con etere. Il nuovo prodotto purificato per cristallizzazione dal benzolo bollente e per sublimazione, fonde a 190-191° ed è in tutto identico al β-acetilindolo suaccennato.

La costituzione di quest'ultimo composto venne poi comprovata nuovamente, trasformandolo per ossidazione con potassa fondente in acido β-*indolcarbonico*. L' operazione venne eseguita nel modo già descritto da uno di noi e l' acido ottenuto, che cristallizza dall'acqua bollente in squamette e che fonde, se viene riscaldato rapidamente, a 214° con abbondante sviluppo di gaz, si dimostrò in tutto identico a l'acido β-indolcarbonico da noi preparato l'anno scorso, per ossidazione dello scatolo con potassa fondente (1). — Sebbene la trasformazione dell' acetilindolo fusibile a 190-191° in acido β-indolcarbonico non costituisca una prova indiscutibile per la posizione β dell' acetile, sapendosi che le fusioni con potassa alle volte possono trarre in inganno, si deve pure riconoscere, che, essendo l'acido β-indolcarbonico il meno stabile, non sarebbe certo da aspettarsi la sua formazione, se nell' acetilindolo in questione, l'acetile occupasse la posizione α.

Il diacetilindolo fusibile a 150-151° deve certamente contenere il secondo gruppo acetilico in sostituzione dell'idrogeno imminico se già per ebollizione col carbonato sodico si trasforma in β-acetilindolo. Con questa costituzione sta pure in buona relazione il punto di fusione del diacetilindolo, che è inferiore a quello del derivato monoacetilico, ciò che non dovrebbe presumibilmente avvenire, se il diacetilindolo fosse un composto dichetonico.

Riassumendo i fatti esposti si deve conchiudere che l' anidride acetica trasforma l' indolo, come pure anche l'acido α-indolcarbonico, quasi esclusivamente in β-*n*-diacetilindolo ed in piccolissima parte in β-acetilindolo. Noi abbiamo provato a mutare un poco le condizioni dell' esperienza, impiegando meno anidride acetica (tre parti per una di indolo) e scaldando a temperature che differivano di una trentina di gradi in più o in meno, di quella indicata in principio di questa nota, senza ottenere resultati notevolmente diversi da quelli descritti.

(1) L. c.

Se si compara il comportamento dell'indolo coll' anidride acetica, con quello del pirrolo, si nota una corrispondenza sensibile nel carattere generale della reazione, ma apparisce altresì una importante differenza. L'indolo ed il pirrolo danno entrambi derivati chetonici, ma mentre il primo forma di preferenza un derivato diacetilico, in cui gli acetili occupano le posizioni β e *n*, il pirrolo dà un miscuglio di due derivati monoacetilici, nei quali l' acetile sta rispettivamente in posizione α ed in posizione *n*, e non si è ancora mai osservato nel pirrolo la formazione di un derivato diacetilico misto. Queste differenze di carattere del gruppo tetrolico nel pirrolo e nell'indolo, dipendono senza dubbio, come uno di noi fece notare in altra occasione, dal fatto, che nell' indolo, per la presenza del residuo benzenico, la molecola non possiede più quella simmetria che è propria alla molecola del pirrolo.

Azione del joduro metilico sull'indolo.

Il prof. Emilio Fischer, assieme ad alcuni dei suoi allievi, dimostrò in una serie di ricerche interessantissime (1) che gli omologhi dell' indolo si trasformano per azione del joduro di metile o di etile in alcaloidi, ordinariamente terziari, che si riferiscono ad una diidrochinolina. Questa reazione si effettua, perchè il residuo metilenico (CH_2) derivante da una molecola del joduro alcoolico, entra nel nucleo pirrolico dell'indolo trasformandolo in nucleo piridico. Secondo le vedute del Fischer il residuo metilenico verrebbe ad occupare la posizione α nel nuovo anello piridico.

In queste reazioni avviene poi ordinariamente la sostituzione dell'idrogeno imminico col radicale alcoolico e le diidrochinoline risultanti sono per lo più basi terziarie.

Il comportamento del pirrolo coi joduri alcoolici non è perciò del tutto corrispondente a quello degli indoli superiori, perchè secondo le ricerche fatte, nell' anno scorso ed in quest' anno, in questo Istituto, da Ciamician e Anderlini (2), da Ciamician e Za-

(1) Berl. Ber. 20, 818 e 2199; Liebig's Annalen 242, 348.

(2) Rendiconti Acc. L. IV, 2° semestre. — Gazz. chim. 18, 557 e Rend. V, 1° sem., 299. — Gazz. Chim. 19, 104.

netti (1) e da Zanetti (2), il pirrolo scambia prima, più o meno completamente, i suoi atomi di idrogeno metinici coi radicali alcoolici e si trasforma poi nei corrispondenti derivati di una diidropiridina, per lo più secondaria. Il pirrolo dà origine in questo modo, per azione del joduro di metile, alla tetrametildiidropiridina secondaria, l' n-metilpirrolo ad una pentametildiidropiridina terziaria.

Noi abbiamo intrapreso lo studio del comportamento dell'indolo col joduro metilico per vedere se la reazione, avvenisse anche in questo caso nel modo scoperto dal Fischer o se invece l' indolo, accostandosi di più al pirrolo, desse origine a derivati più complicati.

Le esperienze che descriviamo in questo capitolo provano che quest'ultima supposizione è quella che corrisponde ai fatti, perchè l'indolo dà col joduro metilico, almeno in gran parte se non del tutto, gli stessi prodotti, che si ottengono dal metilchetolo. Noi abbiamo ottenuto una base che è perfettamente identica alla

dimetildiidrochinolina ($C_{11} H_{13} N$)

di Emilio Fischer.

Questo fatto prova che anche l'indolo, sebbene in minor grado del pirrolo, ha la proprietà di scambiare i suoi atomi d' idrogeno tetrolici coi radicali alcoolici, già per semplice azione dei joduri corrispondenti, e noi ci riserbiamo di fare in proposito una lunga serie di esperienze nel prossimo anno accademico.

L' azione del joduro metilico sull'indolo avviene in genere nello stesso modo come sul metilchetolo, però siccome nel nostro caso l' indolo si trasforma probabilmente prima in metilchetolo e poi nella base idrochinolinica è necessario impiegare il joduro alcoolico in quantità maggiore di quella indicata dal Fischer nelle sue ricerche. Inoltre è da notarsi, che l' indolo resiste assai meno del metilchetolo all'azione degli acidi minerali, e perciò è conveniente aggiungere al miscuglio dei composti, che devono entrare in reazione, una quantità di carbonato sodico sufficiente a neutralizzare l' acido jodidrico, che si rende libero. Noi abbiamo avuto il mi-

(1) Rend. Acc. L., V, 1° sem., 566. – Gazz. chim. 19, 290.
(2) Ibid. L., V, 1° sem., 14.—Gazz. chim. 19, 90.

gliore rendimento di alcaloide riscaldando in un tubo a 130° per 8 ore 1 parte di indolo con 6 di joduro di metile, diluito con 1,5 p. di alcool metilico, in presenza di 1 parte di carbonato sodico secco. A reazione compiuta, il contenuto del tubo è formato da una materia cristallina rossastra, che si esporta dal tubo con alcool e si distilla con vapore acqueo dopo avere acidificato il liquido. Se l'operazione è ben riuscita non passano che piccole traccie di indolo inalterato. Compiuta questa distillazione, che del resto si può anche tralasciare, si tratta la soluzione salina con un forte eccesso di potassa e si distilla nuovamente. Ora passa l'alcaloide in forma di un'olio più leggero dell'acqua, d'un odore speciale, che ricorda un poco quello delle diidropiridine provenienti dal pirrolo. Appena distillato è senza colore ma acquista all'aria dopo poco tempo una tinta rosea e finalmente rossa. La base venne trasformata in cloridrato, che è una materia deliquescente, difficilmente cristallizzabile, e questo distillato nuovamente con potassa. L'olio ottenuto in questa seconda distillazione venne separato dall'acqua per estrazione con etere e poi seccato sulla potassa fusa e sulla barite anidra. Vista la sua alterabilità all'aria, lo abbiamo distillato a pressione ridotta; il punto di ebollizione non era però assai costante ed il prodotto raccolto per l'analisi passava circa a 150° alla pressione di 2 mm.

I risultati analitici non furono tali da decidere della composizione dell'alcaloide ottenuto, il prodotto non era forse sufficientemente puro ed una ulteriore purificazione non era consigliabile per la piccola quantità di materia di cui disponevamo; del resto i numeri richiesti dalle formole dei diversi omologhi superiori della metildiidrochinolina non differiscono tanto gli uni dagli altri da poter risolvere la questione con la sola analisi elementare. Noi siamo passati quindi allo studio dei sali e della base idrogenata, e le ricerche fatte in questa direzione ci hanno condotto alla conclusione, che almeno la maggior parte dell'alcaloide ottenuto dall'indolo è identico a quello preparato da E. Fischer dal metilchetolo.

Il nostro composto dà tutte le reazioni della dimetildiidrochinolina. *Il jodidrato*, poco solubile nell'acqua e nell'alcool, cristallizza in aghi che fondono, come il jodidrato di dimetildiidrochinolina, con decomposizione a 253°.

Il picrato si ottiene scaldando una soluzione alcoolica della base con una soluzione acquosa concentrata d'acido picrico. Per raffreddamento si separano aghi gialli, che cristallizzati dall' alcool fondono, come il picrato descritto da E. Fischer, a 148° in un liquido bruno.

Per procedere con maggior sicurezza nella comparazione dell'alcaloide ottenuto dall'indolo con la dimetildiidrochinolina, abbiamo preparato questo composto dal metilchetolo, seguendo le indicazioni di Fischer, ed abbiamo potuto facilmente dimostrare l'identità delle due basi di diversa provenienza.

Secondo le nostre esperienze la idrogenazione della dimetildiidrochinolina avviene più prontamente impiegando acido cloridrico più concentrato di quello usato dal Fischer. La base ridotta, per ebollizione con stagno ed acido cloridrico al 70 per cento, è un liquido senza colore, di odore sensibilmente diverso da quello dell'alcaloide primitivo. Il prodotto proveniente dall'indolo bolliva a pressione ordinaria intorno ai 239° come la *dimetiltetraidrochinolina* E. Fischer.

La seguente analisi dimostra, che se anche il nostro composto non era perfettamente puro, tuttavia i numeri ottenuti non differiscono molto da quelli trovati da E. Fischer.

0,1067 gr. di materia dettero 0,3206 gr. di CO_2 e 0,0944 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	trovato da E. Fischer	calcolato per $C_{11}H_{15}N$
C	81,94	82,02	81,98
H	9,82	9,71	9,32

La base ottenuta dall' indolo ha tutta la proprietà della dimetiltetraidrochinolina; non si altera all' aria, dà un cloridrato cristallizzabile ed un cloroplatinato, che si separa in forma di precipitato giallo, e che tende a diventare rosso col riscaldamento. È però da notarsi che segnatamente le ultime frazioni della base proveniente dall'indolo contenevano un composto, forse non completamente idrogenato, il quale dava con cloruro di platino un precipitato rosso amorfo. — Come abbiamo già detto più avanti, molto probabilmente la dimetildiidrochinolina non è l'unico prodotto dell'azione del joduro metilico sull' indolo, sebbene ne sia certo il principale.

Per togliere ogni dubbio sull' identità delle basi provenienti dall' indolo e dal metilchetolo abbiamo in fine preparato *i picrati della dimetiltedraidrochinolina* ottenuta separatamente dalle due sostanze primitive e dopo di esserci assicurati che i due prodotti fondevano ugualmente, allo stesso termometro, a 163-164° (Fischer trovò 161-162°), ci siamo rivolti al dott. G. B. Negri perchè ne facesse uno studio cristallografico comparativo.

Il picrato di dimetiltetraidrochinolina si ottiene facilmente trattando una soluzione alcoolica della base con una soluzione concentrata acquosa di acido picrico. Si forma un precipitato d' un colore giallo chiaro, che venne purificato facendolo cristallizzare dall'alcool bollente. I cristalli che si separano dalle soluzioni diluite sono colorati in giallo carico.

Dobbiamo alla gentilezza ed alla singolare perizia del dott. G. B. Negri, lo studio comparativo della forma cristallina dei picrati delle basi ottenute dall'indolo e dal metilchetolo che furono trovati identici.

Da quanto abbiamo esposto risulta dunque che l'indolo viene trasformato dal joduro metilico nella stessa dimetildiidrochinolina, che E. Fischer ottenne dal α-metilindolo (metilchetolo) per azione dello stesso reattivo. Questo fatto rende a nostro avviso assai probabile la supposizione che l' indolo venga dal joduro di metile trasformato prima in metilchetolo e che questo diventi poi base idrochinolinica.

La reazione non avviene dunque, come si sarebbe potuto supporre, in modo porfettamente analogo a quella descritta da Fischer, cioè secondo l'uguaglianza:

$$C_8H_7N+2CH_3J=C_9H_8NCH_3+2HJ,$$

ma corrisponde invece alla seguente equazione:

$$C_8H_6NH+3CH_3J=C_9H_7(CH_3)NCH_3+3HJ.$$

La metamorfosi dell'indolo in dimetildiidrochinolina può venire quindi rappresentata coi seguenti schemi:

indolo dimetildiidrochinolina

L' indolo si comporta in questa reazione in modo molto simile ai pirrolo, sebbene, come si vede, non avvenga nel primo di questi composti la sostituzione completa degli idrogeni tetrolici col metile, che si osserva nel secondo. Resta però a vedersi, se scaldando l' indolo o il metilchetolo col joduro metilico a temperature più elevate, di quelle impiegate da Fischer e da noi, sarà possibile di ottenere una trimetildiidrochinolina.

Noi ci riserbiamo di fare qualche esperienza in proposito e ci proponiamo pure di studiare il comportamento dell'indolo in tutte quelle reazioni, che hanno servito di base per stabilire i caratteri chimici del pirrolo.

In questa occasione vogliamo accennare ai tentativi da noi fatti finora per trasformare l'indolo in una base idrogenata. I resultati negativi ottenuti fin qui, dimostrano che l' indolo è assai meno stabile dei suoi omologhi e cho d' altro canto non si riduce così facilmente come il pirrolo. — Scaldando l' indolo con stagno ed acido cloridrico si forma una materia resinosa difficilmente solubile nell' acido; trattando questo con potassa in eccesso si separa una materia amorfa, rossastra, e distillando il liquido si ottengono assieme a indolo inalterato, appena tracce di una base mescolata da ammoniaca.

Impiegando come mezzo riducente l' acido acetico e lo zinco in polvere, l'indolo rimane in gran parte inaltèrato e si forma appena l'alcaloide corrispondente alla pirrolina.

Padova, Istituto Chimico, 1889.

Sul Nonilmetilfenilidrazone;
nota di SIRO GRIMALDI.

Mi sono procurato l'acetone metilnonilico dall' essenza commerciale della ruta (ruta graveolons L) con il metodo di Hallwachs (1). Distillai perciò 300 grammi di essenza di ruta e raccolsi la por-

(1) Liebig's Annalen, t. 113, p. 108.

zione bollente fra 223 e 226°, che alla sua volta, sottomessa a nuova distillazione frazionata, fornì un prodotto bollente fra 225 e 226°.

Il derivato idrazinico fu conseguito, introducendo entro un matraccino di Erlenmeyer, chiuso con tappo munito di una lunga canna ascendente, una mescolanza, in proporzioni equimolecolari, di chetone metilnonilico e di fenilidrazina pura, (1) impiegando ogni volta grammi 17 del chetone metilnonilico e grammi 10,8 di fenilidrazina. Si manifestò subito per la semplice mescolanza un notevole sviluppo di calore accompagnato da una produzione di acqua, la quale aumenta riscaldando il matraccio a bagno maria; come prodotto della reazione rimane in tal modo un liquido, di consistenza oleosa, e di dolore giallo-arancio.

Il nuovo idrazone è stato separato dall' acqua che lo accompagna, e sopra la quale galleggia, mediante un imbuto a robinetto; di poi è stato disseccato nel vuoto con cloruro di calcio.

L'idrazone dell'acetone metilnonilico è un liquido oleoso, denso, neutro, di colore giallo-arancio, di odore aromatico grato dissimile a quello dei suoi costituenti, dai quali si distingue anco per il sapore. Il suo peso specifico è = 0,94475 a 0°. Ad una temperatura di — 5° non solidifica, mentre già a + 6°, tanto la fenilidrazina che il chetone dell' essenza di ruta si presentano cristallizzati. È insolubile nell'acqua, sulla quale galleggia a guisa d' olio; è solubile nell' alcole, etere, solfuro di carbonio, cloroformio, benzolo, ligroina, dimetilchetone e in alcuni eteri misti e composti, impartendo a tali solventi una colorazione giallastra. Esposto all' aria si resinifica.

Questo composto idrazinico differisce dai suoi costituenti per il suo comportamento verso il liquore di Fehling, il quale non rimane ridotto neppure a caldo.

Il composto conseguito costituisce l'idrazone dell'acetone metilnonilico, come mostrano le seguenti analisi:

I. Gr. 0,2124 di sostanza fornirono gr. 0,6145 di anidride carbonica e gr. 0,2132 di acqua.

II. Gr. 0,1336 di sostanza fornirono gr. 0,3871 di anidride carbonica e gr. 0,1316 di acqua.

(1) La fenilidrazina era stata precedentemente distillata per privarla di ammoniaca, raccogliendo il prodotto che distillava fra 233 e 234°.

III. Gr. 0,2492 di sostanza fornirono gr. 0,7186 di anidride carbonica e gr. 0,2463 di acqua.

IV. Gr. 0,2234 di sostanza fornirono c.c. 21 di azoto misurati alla temperatura di +13°, ed alla pressione di m.m. 743,25.

Cioè in 100 parti:

	trovato				calcolato per $C_{17}H_{28}N_2$
	I.	II.	III.	IV.	
Carbonio	78,89	79,01	78,63	—	78,46
Idrogeno	11,14	10,93	10,97	—	10,76
Azoto	—	—	—	10,85	10,76

La combinazione della fenilidrazina con l' acetone metilnonilico avviene mediante eliminazione di una molecola di acqua, come dalla seguente equazione:

$$\begin{matrix} C_9H_{19} \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + C_6H_5.NH.NH_2 = H_2O + \begin{matrix} C_9H_{19} \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = N - NH - C_6H_5$$

Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Siena, Novembre 1889.

Sulla riduzione dei nitrati per mezzo dei germi.

Nota del dott. TEODORO LEONE.

Con un mio lavoro (1) comunicato nel dicembre 1886 alla R. Accademia aveva dimostrato sperimentalmente come la proprietà di ridurre i nitrati nei vari mezzi di cultura non sia una proprietà di qualche germe speciale, ma sia una proprietà comune a molti

(1) Rendiconti della R. Accademia, vol. III, 1° som., 1887, p. 37. Gazzetta Chimica, 1887, pag. 505.

germi, i quali in un buon mezzo di cultura, come sarebbe quello a cui è stata aggiunta della gelatina nutritiva, trovano le condizioni opportune per il loro rapido sviluppo. In tali condizioni i germi distruggono i nitrati sia riducendoli prima in nitriti, sia anche direttamente senza passare per i prodotti nitrosi; invece quando la gelatina nutritiva è esaurita ed è cessata la produzione dei prodotti ammoniacali incomincerà, per un ulteriore lavorìo dei germi, la nitrificazione dell' ammoniaca, la quale viene prima ossidata in acido nitroso e qualche volta viene anche trasformata direttamente in acido nitrico senza passare per i prodotti nitrosi.

Con queste mie nuove ricerche sulla riduzione dei nitrati io mi proposi studiare le seguenti questioni:

1°. Se i nitrati nel ridursi si trasformano come generalmente si assume, in ammoniaca;

2°. Se i germi che producono questa riduzione assimilano l'azoto proveniente dalla riduzione dei nitrati e dei nitriti.

Dalle esperienze fatte risulta:

1°. Che i nitrati nel ridursi non si trasformano, come generalmente si ammette, in ammoniaca;

2°. Che i germi che producono questa riduzione non assimilano l'azoto proveniente dalla riduzione dei nitrati e dei nitriti, ma che invece quest'azoto viene messo intieramente in libertà.

Le esperienze che mi condussero a siffatte conclusioni furono le seguenti.

Fatte le due soluzioni:

I.

Acqua distillata	gr.	2000
Estratto di carne (Liebig) . .	"	10
Peptone	"	10
Nitrato potassico	"	12

II.

Acqua distillata	gr.	2000
Estratto di carne (Liebig) . .	"	10
Peptone	"	10

ed abbandonatele a loro stesse dentro matracci, vi determinai

quantitativamente, nei giorni successivi, l'ammoniaca. Le determinazioni venivano fatte per via alcalimetrica nel distillato con carbonato sodico col metodo di Miller. Queste determinazioni ebbero a provare che sebbene nella Iª soluzione contenente il nitrato potassico la formazione dell'ammoniaca fu molto più pronta o procedette molto più rapidamente che nella IIª soluzione non contenente il nitrato potassico, pure il massimo raggiunto dall'ammoniaca, che si produsse nella soluzione contenente il nitrato potassico, coincise esattamente col massimo raggiunto dall'ammoniaca che si produsse nell'altra soluzione non contenente il nitrato.

Risulta quindi da queste esperienze che la presenza del nitrato potassico nei liquidi di cultura e la sua decomposizione, non hanno alcuna influenza sulla quantità di ammoniaca che si produce per lo accrescimento dei germi, e che quindi è a ritenere che l'azoto dei nitrati che si riducono non esce sotto forma di ammoniaca. Questo fatto viene pienamente confermato dalle esperienze qui appresso descritte relative alla seconda questione che io mi proposi di risolvere; se cioè i germi che producono la riduzione dei nitrati ne assimilino l'azoto. Già durante il corso delle esperienze precedenti ebbi ad accorgermi che in seno al liquido nutritivo, ove era contenuto il nitrato potassico, si sviluppavano delle bollicine di un gas che ebbi e constatare essere in massima parte dell'azoto.

Nell'altro liquido invece, ove erano contenute le stesse sostanze, meno il nitrato potassico, non ebbe ad osservarsi, durante tutto il tempo delle trasformazioni che in esso avvenivano alcuno sviluppo gassoso. L'azoto che sviluppavasi nell'altro liquido proveniva quindi dalla decomposizione del nitrato potassico.

Dal dosamento fatto dell'azoto che sviluppavasi, ebbi a convincermi che la quantità di azoto che sviluppavasi nel liquido di cultura era dipendente dalla quantità di nitrato potassico, ed era ad esso proporzionale, non solo, ma corrispondeva esattamente alla quantità di azoto contenuta nel nitrato potassico.

Ecco le esperienze:

Fatte le quattro soluzioni:

I.

Acqua distillata . . . . . . gr. 2500

Peptone	"	2, 5
Estratto di carne (Liebig) . .	"	2, 5
Nitrato potassico	"	3—

II.

Acqua distillata	gr.	2500
Peptone	"	7, 5
Estratto di carne (Liebig) . .	"	7, 5
Nitrato potassico	"	3—

III.

Acqua distillata	gr.	2500
Peptone	gr.	7, 5
Estratto di carne (Liebig) . .	"	7, 5
Nitrato potassico	"	6 —

IV.

Acqua distillata	gr.	2500
Peptone	"	7, 5
Estratto di carne (Liebig) . .	"	7, 5
Nitrato potassico	"	12 —

calcolai in ciascuna di esse la quantità di azoto contenuta nel nitrato potassico, dalla quantità di biossido d' azoto che si ottiene dosando l' acido nitrico delle acque col metodo di Schulze-Tieman ed avendo

per ogni 100 cc. della I e II soluzione ottenuto 26, 4 cc. di biossido d'azoto;

per ogni 100 cc. della III. soluzione ottenuto 48 cc. di biossido d'azoto;

per ogni 100 cc. della IV. soluzione ottenuto 112 cc. di biossido d'azoto;

calcolai che la quantità di azoto contenuta nel nitrato potassico,

essendo che in ogni volume di biossido d'azoto è contenuto mezzo volume di azoto, è quindi :

13, 2	cc.	per	100	cc.	della	I.	soluzione
13, 2	„	„	„	„	„	II.	„
24	„	„	„	„	„	III.	„
56,25	„	„	„	„	„	IV.	„

Tanto queste cifre che quelle che avremo in seguito per il volume dell'azoto devono intendersi riferite alla temperatura di 0° ed alla pressione di 760 mm.

Determinata in tal modo la quantità di azoto contenuta nel nitrato delle soluzioni riempii, con ciascuna soluzione, un matraccio di volume determinato.

Ogni matraccio veniva chiuso da un turacciolo munito da un tubo di sviluppo che permetteva di raccogliere il gas dentro provette.

Il tubo di sviluppo, la provetta ove si raccoglieva il gas e la vasca dove pescavano il tubo e la provetta venivano riempiti di acqua.

La	capacità	del matraccio	contenente	la I.	soluzione	era	di	1150 cc.
„	„	„	„	II.	„		„	1150 „
„	„	„	„	III.	„		„	1100 „
„	„	„	„	IV.	„		„	1150 „

Lasciati questi quattro apparecchi a loro stessi, al secondo ed al massimo al terzo giorno, incominciò lo sviluppo del gas che terminò dopo 6-7 giorni. La quantità di gas raccolto riconosciuto per puro azoto fu di

150	cc.	di	azoto	dal matraccio	contenente	la	I.	soluzione
146	„	„	„	„	„	„	II.	„
265	„	„	„	„	„	„	III.	„
621	„	„	„	„	„	„	IV.	„

Queste quantità di azoto corrispondono alle quantità di azoto contenute nel nitrato potassico delle rispettive soluzioni.

Infatti la quantità di azoto allo stato di nitrato contenuto

in	1150	cc.	della	I.	soluzione	era	di	152	cc.
"	1150	"	"	II.	"	"	"	152	"
"	1100	"	"	III.	"	"	"	264	"
"	1150	"	"	IV.	"	"	"	647	"

Queste cifre non hanno bisogno di molti commenti. Esse dimostrano evidentemente che nella riduzione dei nitrati per mezzo dei germi, tutto l'azoto dei nitrati vien messo in libertà, e che quindi esso non viene nè assimilato dai germi nè ridotto in ammoniaca.

Nel corso di queste esperienze ho potuto osservare come la putrefazione delle sostanze organiche sia molto più pronta e proceda molto più rapidamente, quando nel liquido nutritivo si aggiunga in convenevole quantità) del nitrato potassico. Ho potuto provare come la putrefazione che si era manifestata con prontezza per la presenza del nitrato potassico, venga rallentata quando il nitrato potassico non fu aggiunto in quantità sufficiente. Ho potuto infine provare che i germi non esercitano più alcuna azione sul nitrato potassico quando esso fu aggiunto in quantità eccessiva, e se ne ridusse di già la quantità necessaria per la decomposizione delle sostanze organiche.

Risulta quindi da questi fatti che la riduzione dei nitrati ripete la sua origine nell'essere, in un buon mezzo nutritivo come sarebbe quello contenente gelatina nutriva, l'ossigeno dei nitrati necessario perchè possano avvenire le trasformazioni delle sostanze organiche; l'azoto dei nitrati non prende parte alcuna in questo trasfarmazioni, esso vien messo intieramente in libertà. In tali condizioni i nitrati farebbero le veci dell'aria atmosferica, e la loro distruzione avviene perchè essi contengono quest'ossigeno facilmente riducibile che forse anche per la vitalità dei germi si presta meglio che il libero ossigeno atmosferico.

Intorno all'azione del joduro d'azoto su alcuni composti organici. Nota di R. LEPETIT.

Quantunque la nota seguente non rappresenti quasi che un'idea, mi permetto di pubblicarla essendo per altre occupazioni nell'impossibilità di continuare il lavoro incominciato, affinchè taluno possa forse ricavare meglio di me qualche frutto d'una reazione che mi pare non priva d'interesse. Aggiungerò che principiai ad indigare l'azione del joduro d'azoto sopra alcuni composti sin dal Dicembre dell'anno scorso, vidi bentosto che nel maggior numero dei casi l'azione simultanea dell'jodio e dell'ammoniaca era analoga a quella del joduro, e se insisto su questo fatto si è in seguito ad una pubblicazione ulteriore di C. Willgerodt e A. Kornblum (1) sull'azione dell'iodio in polvere su di una soluzione di timolo in alcole ed ammoniaca acquosa; tale pubblicazione conferma per il timolo i risultati che io aveva ottenuti col fenolo e col β naftolo. J. Messinger (2) pubblicò più recentemente ancora un lavoro su di una nuova classe di jodofenoli ottenuti trattando soluzioni di fenoli nella potassa caustica con jodo disciolto nel joduro potassico, e constatò coll' α e β naftolo, la formazione di corpi amorfi non bene caratterizzati contenenti jodio. Dai prodotti da me ottenuti con α e β naftolo si lasciarono isolare corpi privi di jodio e dal β naftolo anche un jodonaftolo; non avendo ripetute le esperienze di Messinger non vorrei affermare che i suoi prodotti siano forse stati miscugli di jodonaftoli e di prodotti indeterminati non contenenti jodio. Ad ogni modo credo bene di osservare come il jodio possa non solo sostituirsi a dell'idrogeno dei nuclei in discorso, ma esercitare altresì sui fenoli in soluzione alcalina un'azione ossidante dando origine a prodotti di natura

(1) Journal für praktische Chemie t. 39 pag. 289-298.

(2) J. Messinger und G. Vortmann: Berichte 22, pag. 2312-2322.

complessa per lo più insolubili nei reagenti comuni e che potrebbero essere non dissimili da quelli ottenuti da A. Hantzsch (1) nei suoi stupendi lavori sull'azione del cloro sul fenolo in soluzione alcalina.

Azione del joduro d'azoto sul fenolo.

Il joduro d'azoto impiegato in queste ricerche fu sempre adoperato sia allo stato ancora umido filtrando con forte aspirazione il precipitato e lavandolo, sia decantando varie volte il liquido che sovrastava al precipitato stesso, e sostituendovi acqua pura sinchè non avesse più che un odore debolmente ammoniacale; la preparazione dei derivati è dunque un'operazione che non presenta pericolo alcuno.

Disciolsi 19 grammi di jodio in una soluzione di 40 grammi di joduro potassico in 150 cc. d'acqua, raffreddai con pezzetti di ghiaccio ed aggiunsi, agitando il liquido, un grande eccesso di ammoniaca concentrata finchè la colorazione rosso-bruna dell'jodio fosse sparita per lasciar posto ad una tinta leggermente gialla. Conviene adoperare il precipitato il più presto possibile dopo che si è deposto poichè esso incomincia a decomporsi in capo a poche ore come risulta dal colore bruno mano mano più scuro che va assumendo la soluzione.—Preparai inoltre una soluzione di 5 grammi di fenolo in 30 cc. d'acqua con alcune gocce di soda caustica e vi aggiunsi il precipitato melmoso (non filtrato) più volte decantato, di joduro d'azoto, (proveniente da 19 grammi di jodio) avendo cura di agitare continuamente e raffreddando il matraccio. Mano mano che si aggiunge il joduro d'azoto si svolge ammoniaca in gran copia, il joduro nero scompare e il liquido si colora in azzurro carico come una soluzione concentrata di solfato cuprico; dopo l'aggiunta di tutto il joduro rimane un precipitato grigiastro, riscaldando al bagno maria sino a circa 70° per scacciare almeno in parte l'eccesso d'ammoniaca, il precipitato si discioglie più o meno interamente secondo la concentrazione e si depone col raffreddamento sotto forma di aghetti (A) che vengono separati colla filtrazione dalla soluzione (B).

(1) Comunicazione privata.

Il corpo cristallizzato A, è facilmente solubile nell' alcole, nell'etere, in soluzioni di soda e di potassa caustica, in quest'ultimo caso colorandole in azzurro chiaro. Gli acidi danno nella soluzione alcalina un precipitato leggermente roseo; filtrando, lavando ripetutamente con acqua, disciogliendo in un miscuglio bollente di alcole e d'acqua, si ottiene col raffreddamento il nuovo composto in cristalli aghiformi incolori. Talvolta essi fondono a 154–155°, talvolta a 152-153° ed occorre una seconda cristallizzazione per elevarne il punto di fusione a 155°. L'acido nitrico e l'acido solforico concentrato decompongono il composto con formazione di vapori di jodio, era quindi probabile che il corpo ottenuto non osse altro che il trijodofenolo di Lautemann (1) che fonde a 156°.

Una determinazione di jodio che devo alla gentilezza del Professore Hantzsch diede il risultato seguente:

Gr. 0,2062 di sostanza fornirono gr. 0,3069 di joduro di argento.

	calcolato per $C_6H_2I_3O$	trovato
Jodio	80,72 %	80,36 %

Il trijodofenolo ottenuto si discioglie nell'ammoniaca, il sale ammoniaco cristallizza in piccoli aghi lucenti piuttosto difficilmente solubili nell'acqua.

Aggiungendo alla soluzione B sovracitata, dell' acido cloridrico, si ottiene un precipitato roseo voluminoso. Trattandolo con un miscuglio d' acqua e d' alcole in parti uguali, in quantità insufficiente per disciogliervo interamente anche riscaldando a bagno maria, rimane in fondo del vaso un liquido oleoso C, dal quale si decanta la soluzione. Quest' ultima fornisce dopo ripetute cristallizzazioni ancora una certa quantità di trijodofenolo e prodotti di un punto di fosione inferiore. Il liquido oleoso C si trasforma in massa cristallina col raffreddamento e deve contenere come le acque madri testè menzionate un miscuglio di bi e monojodofenoli cui punti di fusione sono come si sa inferiori a 100°.

La colorazione azzurra che accompagna i prodotti della reazione del joduro d' azoto sul fenolo è da ascriversi a qualche reazione secondaria e potrebbe derivare dalla formazione in piccolissima

(1) Liebig's Annalen, 120, pag. 307.

quantità di qualche composto azotato, non mi fu per altro possibile di ricavarlo in qualche modo sotto forma più concentrata.

Azione del joduro d'azoto sull'α e sul β naftolo.

Il joduro d'azoto agisce in modo alquanto diverso sui due naftoli e fornisce facilmente col β naftolo un monojodo-β-naftolo identico coll'ortojodonaftolo di Meldola (1), mentre dà principalmente coll'α naftolo un corpo amorfo d'un nero violaceo insolubile nella maggior parte dei veicoli comunemente adoperati.

1°. Preparai una porzione di joduro d'azoto con 5 grammi di jodio nel modo già indicato per il fenolo, raffreddai con pezzetti di ghiaccio a circa 5° e vi aggiunsi 3 grammi di β naftolo disciolti in 20 centimetri cubi d'acqua e 2 grammi di soda caustica; si forma immediatamente un precipitato olivastro abbastanza abbondante che diventa dapprima giallastro e dopo 10 a 12 ore è sparito quasi completamente. Filtrando ed aggiungendo un acido alla soluzione si ottiene un precipitato facilmente solubile nell'alcole. Il modo più acconcio per ottenerlo bianco senza formazione di materie resinose, consiste nel far passare nella soluzione una corrente d'anidride solforosa fino a rifiuto, il corpo così ottenuto fonde senz'altro a 94°,5.

Scaldato con acido solforico o nitrico concentrato svolge vapori di jodio; una determinazione di jodio diede risultati che lo caratterizzano quale monojodonaftolo.

Gr. 0,0568 di sostanza fornirono gr. 0,0487 di joduro d'argento:

	calcolato per $C_{10}H_6OI$	trovato
Jodio	47,04 %	46,32 %

Invece di versare la soluzione alcalina di β naftolo nel joduro d'azoto provai di agire in modo inverso, non ottenni in tal modo la formazione dell'abbondante precipitato color oliva summenzionato, ma solo un leggero precipitato bianco probabilmente di binaftolo; questo basterà a dimostrare come una variazione di poco momento nel modo di operare, possa influire sulla reazione, lievi

(1) Journal of the chemical Society of London 47, pag. 525.

differenze di temperatura, il variare la concentrazione, ecc., agiscono pure alterando apparentemente almeno l'andamento del processo.

2°. Aggiungendo soluzioni, l'una di 3, l'altra di 5 grammi di α naftolo in 2 grammi e mezzo di soda caustica e 20 d'acqua in due porzioni di joduro d'azoto provenienti da 5 grammi di jodio, vidi che l'ioduro nero pareva rimanere inalterato, sembrava solo diventare più leggero e d' un nero piuttosto violaceo. Filtrai una piccola porzione del prodotto depostosi al fondo del vaso e la feci asciugare con precauzione su di una lamina di platino, anche riscaldando fortemente il composto non fece esplosione e neppure pestandolo in un mortaio. Dopo di essermi assicurato che non era punto joduro d'azoto inalterato, riunii le due porzioni, filtrai, lavai ripetutamente con una soluzione debole e calda di soda caustica, indi con acqua calda e feci asciugare la sostanza al bagno maria. Essa non svolge jodio nè col riscaldamento, nè trattandola con acido nitrico fumante o acido solforico concentrato; è insolubile nell'alcole, nell'acido acetico, nell'etere, nel cloroformio, negli alcali e negli acidi minerali, solubile nell'anilina; riscaldandola si decompone fondendo parzialmente e lasciando un residuo nero carbonioso. Con 8 grammi di α naftolo ottenni gr. 4, 2 del nuovo composto. Il liquido in seno a cui si era formato il corpo nero violaceo dà cogli acidi un precipitato bianco d' un odore caratteristico di α naftolo. Il prodotto nero citato si ottiene ugualmente aggiungendo jodio ad una soluzione di α naftolo in soda caustica ed ammoniaca.

L' acido salicilico col joduro d' azoto non diede che un corpo rossastro amorfo, piuttosto instabile che si decompone perdendo jodio, forse identico con quello descritto da Messinger e Vortmann (1); l' acetone fornì jodoformio tramandando nello stesso tempo un odore eccitante le lagrime come un jodoacetone. Aggiungendo joduro d' azoto ad etere acetacetico, il primo viene decomposto immediatamente dando un liquido oleoso giallognolo che diventa bruno col tempo.

Il cloruro di diazobenzina si decompone coll' aggiunta di joduro d'azoto in prodotti resinosi ed in benzina.

Susa, dicembre 1889.

(1) Loc. cit.

Ancora dei fluossimolibdati ammonici.
Nota di FRANCESCO MAURO.

In una precedente pubblicazione (1) sullo stesso argomento descrissi cinque nuovi composti di molidbeno, ossia il fluossimolibdato triammonico ($Mo\ O_2\ Fl_2$, $3\ NH_4\ Fl$); un composto che si può considerare come formato dall' unione del triossido di molibdeno col fluoruro d'ammonio ($Mo\ O_3$, $2\ NH_4\ Fl$) (2), il quale è l'unico rappresentante finora conosciuto di un nuovo tipo di composti fluorurati (3); il fluossimolibdato ammonico normale ($Mo\ O_2\ Fl_2$, $2\ NH_4\ Fl$), che per la forma cristallina puossi chiamare anche laminare per conservare la nomenclatura usata dal Marignac per i corrispondenti fluossisali di tungsteno e di niobio; il fluossimolibdato ammonico ottaedrico ($Mo\ O_2\ Fl_2$, $NH_4\ Fl$, $(NH_4)_2\ O$); e finalmente il dimolibdato ammonico idrato ($2\ Mo\ O_3$, $(NH_4)_2\ O$, $H_2\ O$), il quale puossi chiamare anche bimolibdato ammonico ($HNH_4\ Mo\ O_4$). Ammettendo questa costituzione sarebbe analogo per la composizione al bisolfato ammonico, al bisolfato potassico, ecc.

Dimostrai anche in quella pubblicazione che il fluossimolibdato ammonico normale *idrato* ($Mo\ O_2\ Fl_2$, $2\ NH_4\ Fl$, $H_2\ O$), descritto da Delafontaine, il quale lo trovava isomorfo a quello di potassio ($Mo\ O_2\ Fl_2$, $2\ K\ Fl$, $H_2\ O$), non esiste affatto. E la cosa dovea esser proprio così, giacchè quel composto infirmava quel parallelismo completo che regna tra i fluossisali di molibdeno (serie $Mo\ X_6$ e $Mo\ X_5$), di tungsteno, di niobio, ecc.

In questa Nota descrivo due altri composti anche scoperti da me, il fluossimolibdato ammonico esagonale ($3\ Mo\ O_2\ Fl_2$, $5\ NH_4\ Fl$, $H_2\ O$) ed il fluossimolibdato mono-ammonico ($Mo\ O_2\ Fl_2$, $NH_4\ Fl$),

(1) Atti della R. Accad. dei Lincei, [4], IV, 1887, 481 e Gazz Chim. XVIII, 120.

(2) Probabilmente questo composto è un sale dell'acido $MoO\ Fl_2\ OH\ OH$, non ancora conosciuto.

(3) Dopo di me Ditte (Ann. Chim. et Phys. [6], XIII, 1888, pag. 190) ed Em. Petersen (Journ. f. prakt. Chem. N. F, 40. Bd. 1889, p. 287) hanno preparati diversi composti di anidride vanadica e niobica con fluoruri alcalini.

al quale dò anche il nome di fluossimolibdato ammonico rettangolare, per uniformarmi alla nomenclatura usata da Marignac per l'analogo composto fluorurato di niobio.

Fluossimolibdato ammonico esagonale.

$$3\,Mo\,O_2\,Fl_2,\ 5\,NH_4\,Fl,\ H_2\,O.$$

Il fluossimolibdato ammonico esagonale si genera tutte le volte che si scioglie nell'acido fluoridrico o il fluossimolibdato ammonico laminare o il composto $Mo\,O_3,\ 2\,NH_4\,Fl$. Ogni volta che l'ho preparato ho avuto sempre cristalli aciculari, estremamente piccoli, i quali rassomigliano a quelli degli analoghi sali di molibdeno della serie $Mo\,X_5$ e di niobio:

$$3\,Mo\,O\,Fl_3,\ 5\,NH_4\,Fl,\ H_2\,O$$
$$3\,Mo\,O\,Fl_3,\ 5\,K\,Fl,\ H_2\,O$$
$$3\,Nb\,O\,Fl_3,\ 5\,NH_4\,Fl,\ H_2\,O$$
$$3\,Nb\,O\,Fl_3,\ 5\,K\,Fl,\ H_2\,O.$$

Questi cristalli guardati isolati sono trasparenti, senza colore, con lucentezza vitrea; in massa presentano lucentezza alquanto setacea; esposti all'aria secca o umida, dopo diversi giorni divengono opachi.

Essi si presentano in forma di prismi esagonali senza alcuna faccia terminale appariscente: le sole misure che Eugenio Scacchi a stento ha potuto prendere, si riferiscono alle faccie laterali del prisma, per le quali si sono osservate incidenze variabili da 59° 27′ a 60° 20′. Non essendo stato possibile prendere altre misure, non ho dati sufficienti per poter affermare con sicurezza che i cristalli di questa sostanza si riferiscono al sistema esagonale. Ho potuto constatare però che essa cristallizza insieme al fluossiipomolibdato ammonico esagonale; questo fatto mi spinge a pensare che questi due fluossisali siano isomorfi.

Questa sostanza si scioglie nell'acqua, la soluzione ha reazione acida e riscaldata lascia svolgere acido fluoridrico. Essa non perde a 100° tutta l'acqua che contiene; riscaldata ad una temperatura più alta con l'acqua va via anche acido fluoridrico ed ammoniaca.

All'analisi quantitativa, eseguita con gli stessi processi, descritti già nella precedente Memoria (1) questo fluossisale diede i seguenti risultati :

Molibdeno.

I. Sost. gr. 0,5148; $Mo\,O_3$=0,3168; Mo=0,2112;
II. „ „ 0,7400; „ 0,4550; „ 0,3033.

Fluoro.

I. Sost. gr. 0,6424; $NH_3\ \frac{N}{4}$ cm^3 13,1; Fl=0,1867;
II. „ „ 0,8774; „ „ 17,8 „ 0,2537.

Ammonio.

I. Sost. gr. 0,6094; $NH_4\,Cl$=0,2344; NH_4=0,0789;
H. „ „ 0,6464; „ 0,2512; „ 0,0845.

Ammoniaca ed acqua.

I. Sost. g. 1,1756; NH_3+H_2O=0,2371; NH_3+H_2O %=20,17 } Teoria
II. „ „ 0,6170; „ „ 0,1380; „ „ 22,37 } 21,11

		calcolato	trovato I.	trovato II.
3 Mo	288	41,08	41,03	40,99
6 O	96	13,70	—	—
11 Fl	209	29,81	29,06	28,91
5 NH_4	90	12,84	12,95	13,08
$H_2\,O$	18	2,57	1,63	3,83
$3\,Mo\,O_2\,Fl_2$, $5\,NH_4Fl$,H_2O=	701	100,00.		

(1) Loco citato, pag. 481.

Fluossimolibdato mono-ammonico.

$Mo\,O_2\,Fl_2,\ NH_4\,Fl.$

Questo sale si forma sciogliendo nell'acido fluoridrico il fluossimolibdato ammonico esagonale: la soluzione abbandonata a sè in un disseccatoio di piombo sull'acido solforico lascia depositare cristalli più o meno grossi, talvolta isolati, i quali aderiscono alle pareti della capsula di platino, o riuniti in forma di incrostazione.

Il prof. Eugenio Scacchi, il quale ha esaminato i cristalli, mi comunica quanto segue.

Sistema cristallino: Monoclino:

$$a : b : c = 0{,}63019 : 1 : 1{,}42549.$$

$$\beta = 85^0\ 53'$$

Facce osservate:

B	C	*m*	*o*	*s*	*r*	*n*
(010)	(001)	(110)	(111)	(337)	$(33\bar{7})$	$(66\bar{7})$
$\infty P \infty$	OP	∞P	$-P$	$-{}^3/_7P$	$+{}^3/_7P$	$+{}^6/_7P$

Combinazioni osservate:

o n C=(111) $(66\bar{7})$ (001);
o n m C= (111) $(66\bar{7})$ (111) (001);
o n m s r C= (111) $(16\bar{7})$ (110) (337) (337) (001);
o n m C B *r s*=(111) $(66\bar{7})$ (110) (001) (010) (337) $(33\bar{7})$. fig. 1.

ANGOLI	Calcolati	Misurati		
		Medie	N.	Limiti
C : o =001 : 111	*	66° 27′	7	66° 07′—66° 48′
C : m =001 : 110	*	86 31	7	86 25 — 86 37
C : n″ =001 : $\bar{6}$67	69°22′	69 32	4	69 14 — 69 44
C : s =001 : 337	46 54	46 44	2	46 34 — 46 54
C : r″ =001 : $\bar{3}$37	50 51	50 20	3	50 18 — 50 21
o : o′ =111 : 1$\bar{1}$1	*	58 31	9	58 27 — 58 38
o : B =111 : 010	60 44 1/2	60 35	3	60 20 — 60 55
m : m′ =110 : 1$\bar{1}$0	64 18	64 09	1	——
n : n′ =66$\bar{7}$: $\bar{6}$6$\bar{7}$	59 52	59 56	4	59 45 — 60 10
s : s′ =337 : 3$\bar{3}$7	45 49	45 36	1	——
r : r′ =33$\bar{7}$: 3$\bar{3}\bar{7}$	48 51	48 45	2	48 28 — 49 02
r : B =33$\bar{7}$: 010	65 35	65 56	1	——
o : n″ =111 : $\bar{6}$67	103 16	102 38	1	——
o : r″ =111 : $\bar{3}$37	93 07	92 28	1	——

Fig. 1.

Fig. 2a

Fig. 3

Fig. 2b

I cristalli sono trasparenti, senza colore e con debole splendore vitreo; all'aria dopo poco tempo si appannano divenendo verdicci. Nell'aspetto si presentano generalmente ottaedrici per l'estensione prevalente della facce *o* ed *n*; raramente sono tabulari per la maggior estensione della base C.

Le sole facce *o* sono quelle che si mostrano ordinariamente piane e riflettono bene la luce; tutte le altre sono poco splendenti e dànno al goniometro immagini in generale multiple; la base poi si mostra quasi sempre come se fosse appannata e mostra al goniometro immagini poco distinte. Di moltissimi cristalli presi in esame, solo poche misure si sono potute ritenere come sicure per le suddette facce.

I cristalli raramente sono semplici; ordinariamente sono geminati per penetrazione con la legge: piano di geminazione la faccia (307), o ciò che vale lo stesso, asse di rivoluzione lo spigolo delle faccie *s* ed *s'*, cioè [70$\bar{3}$]. Nella fig. 2*a* è data la proiezione verticale di un geminato e nella fig. 2*b* la sua corrispondente projezione orizzontale; nella fig. 3 poi è rappresentato un altro geminato più semplice, ma poco frequente, e notevole per l'estensione maggiore della base C.

Le misure eseguite sui geminati hanno dato:

Angoli	Calcolati	Misurati		
		Medie	N.	Limiti
$111:\underline{\bar{1}\bar{1}1}$	36°48′	35°10′	3	36°09′—36°12′
$\bar{6}67:6\bar{6}\bar{7}$	32 12	32 12	3	32 10—32 13
$001:\underline{00\bar{1}}$	95 46	96 11	2	96 10—96 12
$001:\underline{001}$	84 14	83 47	1	—

I cristalli geminati poi sono talvolta anche uniti insieme in vario numero e senza apparente legame scambievole.

Frattura vitrea. Sfaldatura secondo C poco distinta.

I cristalli non si prestano per lo studio ottico.

Dalla fig. 3 si scorge che i cristalli possono mostrarsi in forma di prismi quasi rettangolari, formati dalle facce (001), ($\underline{001}$), terminati alle estremità da piramidi ad angoli rientranti composte dalle facce (111), (110), ($\underline{111}$), ($\underline{110}$). Per questo aspetto i cristalli di fluossimolibdato mono-ammonico rassomigliano a quelli del corrispondente composto di niobio, scoperto dal Marignac (Ann. Chim. Phys. [4], VIII, 1886, pag. 40), ancor essi sempre geminati e per i quali, a causa della loro cattiva conformazione, il dotto chimico di Ginevra dà una descrizione incompleta e misure insufficienti. Egli dà il valore dell'angolo A : a=E : e=85° circa, mentre io trovo l'angolo 001 : 110 variabile da 86° 25′ a 86° 37′, ed al quale potrebbe riferirsi il corrispondente dato dal Marignac. Quindi io non ho dati certi e sufficienti per affermare se i due fluossisali sieno o no isomorfi: per poter risolvere questa questione, bisognerebbe fare lo studio cristallografico del corrispondente sale di niobio, cosa che non m' è stato possibile mettere in atto finora, poichè manca al prof. Mauro la materia prima pure per prepararlo; spero di ritornare sull'argomento in altra pubblicazione.

Questo fluossimolibdato si scioglie nell' acqua e la soluzione è acida; sotto l' azione del calore tra la temperatura di 100 a 120° non perde di peso; riscaldato al di là di 120° si decompone.

Asciugato o fra carta bibula o sul cloruro di calcio diede all'analisi, mettendo in pratica i descritti metodi, questi risultati:

Molibdeno.

I. Sost. g. 0,9714; Mo O_3=0,6898; Mo=0,4599;
II. „ „ 0,4324; „ 0,3028; „ 0,2019;
III. „ „ 0,4370; „ 0,3144; „ 0,2096.

Fluoro.

I. Sost. gr. 0,8950; $NH_3 \frac{N}{4}$ cm_3 17,5; Fl=0,2494;

II. „ „ 0,4784; $NH_3 \frac{N}{10}$ „ 23,3; „ 0,1328.

Ammonio.

Sost. g. 1,0664; NH_4 Cl=0,2890; NH_4=0,0972.

		calcolato	trovato		
			I.	II.	III.
Mo	96	47,29	47,34	46,69	47,96
2 O	32	15,76	—	—	—
3 Fl	57	28,08	27,87	27,76	—
NH_4	18	8,87	9,11	—	—
Mo O_2 Fl_2, NH_4 Fl	203	100,00			

Prima di dar termine a questa Nota sono in debito di fare alcune considerazioni ancora relative all'altro fluossisale di ammonio (Mo O_2 Fl_2, NH_4 Fl, H_2 O), del quale parla Delafontaine (1). Secondo dice egli, questo sale si otterrebbe in cristalli *sciogliendo nell'acido fluoridrico in eccesso* o il fluossimolibdato laminare idrato (?), o il *molibdato acido d'ammonio ?* (forse intende questo composto: 7 Mo 3_3, 3 $(NH_4)_2$ O, 4 H_2O). Ora io invece, ogni volta che sono andato per prepararlo così, ho ottenuto sempre nel primo caso il fluossimolibdato esagonale (3 Mo O_2 Fl_2, 5 NH_4 Fl H_2 O) e nell'altro caso il fluossimolibdato mono-ammonico (Mo O_2 Fl_2, NH_4 Fl). Per ciò potrei affermare senz' altro che non esiste il *fluossimolibdato*

(1) Arch. de se. phys. et natur. de Génève, t. XXX, 1867, pag. 250.

acido d'ammonio se non vi fossero le misure eseguite da Marignac sui cristalli che egli ebbe da Delafontaine. Ma mettendole a confronto con quelle date da Eugenio Scacchi per i cristalli di fluossimolibdato triammonico (1), si trova abbastanza concordanza per ritenere, tanto le une come le altre, appartenenti alla stessa sostanza, come si vede leggendo il seguente quadro, nel quale le misure date da Marignac si trovano ridotte negli angoli supplementari.

	Marignac		E. Scacchi		
	calcolato	misurato	calcolato		misurato (limiti)
MA	28° 10′	28° 15′	100 : 100	28° 36′*	28° 30′ ... 28 40′
MM	56 20*	56 20	110 : $1\bar{1}0$	57 12	—
ee	82 54*	82 54	011 : $0\bar{1}1$	82 29*	82 28 ... 82 30
A*e*	90 00	90 00	100 : 011	90 00	—
M*e*	71 47½	71 45	110 : 011	71 36	71 05 ... 72 00
$e^{5}/_{3}e^{5}/_{3}$	111 37	—	053 : $0\bar{5}3$	111 14	—

Per cui è da ritenersi, fino a prova contraria, che Delafontaine ebbe per le mani il fluossimolibdato triammonico, al quale assegnò la stessa formola chimica del fluossitungstato acido d' ammonio ($WO_2 Fl_2$, $NH_4 Fl$, $H_2 O$) perchè, non so con quanta ragione, credette ravvisarvi la stessa forma cristallina del sale di tungsteno senza darsi cura di sottoporre la nuova sostanza ad un' analisi quantitativa completa.

Per dimostrare fino all'evidenza che i cristalli ortorombici della sostanza descritta da me nella precedente Memoria (2) sono di fluossimolibdato triammonico e non già di fluossimolibdato acido d'ammonio, li ho preparati di nuovo: su di essi Eugenio Scacchi ha eseguite nuove misure, le quali si accordano con le antiche (100 : $1\bar{1}0$=57° 11′ . . . 57° 18′; 100 : 110=28° 08′... 28° 18′); ed

(1) Atti della R Accad. dei Lincei, [4], IV, 1888, 473.

(2) Loco citato, pag. 482.

io li ho sottoposti all'analisi valutando solamente il molibdeno, il quale è stato trovato uguale a 35,09 %. La quantità teoretica pel fluossimolibdato triammonico è 34,66, mentre pel fluossimolibdato acido d'ammonio dovrebbe essere 43,40 %.

Con questi dati alla mano, i quali confermano gli altri pubblicati nella citata Memoria, ogni dubbio, se ve ne fosse stato, scompare e resta dimostrato che la vera composizione dei cristalli ortorombici è : $Mo\,O_2\,Fl_2,\,3\,NH_4\,Fl$.

Messo bene in chiaro tutto questo, rimarrebbe ora nella scienza, se io non facessi alcuna considerazione, sempre per quello che dice Delafontaine, il fatto non frequente che il fluossimolibdato triammonico sarebbe geometricamente isomorfo al fluossitungstato acido di ammonio:

$$Mo\,O_2\,Fl_2,\,3\,NH_4\,Fl$$
$$Wo_2\,Fl_2,\,NH_4\,Fl,\,H_2\,O.$$

Delafontaine, mi sembra, s'ingannò anche quando ammise un isomorfismo che non esiste punto. Infatti il mio egregio amico prof. Eugenio Scacchi, il quale si è preso la cura di mettere a confronto le misure che dà Marignac pel composto di tungsteno con quelle che si trovano pubblicate nella Memoria di Delafontaine pel composto di molibdeno, fa le seguenti considerazioni, per le quali debbo conchiudere che il fluossimolibdato ortorombico non presenta per la forma cristallina alcuna parentela col fluossitungstato acido.

Il fluossitungstato acido di ammonio ($WO_2\,Fl_2,\,NH_4\,Fl,\,H_2\,O$) studiato dal Marignac (1) cristallizza nel sistema ortorombico e si presenta in forma di un prisma MM, troncato lateralmente dalle facce E e terminato dalla base P circondata dalle faccette *m* ed e^2 (fig. *a*) (2). Ordinariamente si scorgono solo le facce M ed *m*.

(1) Ann. Chim. Phys. [3], LXIX, 1863, p. 68.

(1) Nella figura della Memoria originale trovasi per errore $e\,^1/_2$ invece di e^2

	calcolato	osservato
M — M	124° 50′*	124° 50′
E : M	117 35(1)	117 30
P : *m*	122 30*	122 30
P : M	90 00	90 05
M : *m*	147 30	147 36
m◡*m*	83 15	—
m—*m*	134 02	134 20
E : *m*	112 59	112 50
P : e^2	124 31 ½	124 14
P : E	90 00	90 00
e^2 : *m*	128 46 ½	128 34
e^2 : M	67 34	67 35

Fig. *a*

Il fluossimolibdato acido di ammonio (MoO_2Fl_2, NH_4Fl, H_2O) descritto dal Delafontaine (2), il quale è invece il fluossimolibdato triammonico (MoO_2Fl_2, $3NH_4Fl$) (3) cristallizza anche nel sistema ortorombico ed i cristalli, studiati dal Marignac, si mostrano formati dalle facce del prisma M, troncato dalla modificazione A e terminato dalle facce *e* (fig. *b*).

	calcolato	osservato
MA	151°, 50′	151 45′
MM	123 40*	123 40
e e	97 06*	97 06
A *e*	90 00	90 00
M *e*	108 12 ½	108 15
$e^{5/3}$ $e^{5/3}$	68 23	(4)

Fig. *b*

(1) Nell'originale sta invece 117° 40′.

(2) Arch. d. scienc. phys. et natur. de Génève, t. XXX, 1867, p, 250.

(3) Atti della R. Accad. dei Lincei [4], IV, 1887, pag. 473 e 482.

(4) Quando Delafontaine va per comparare i valori angolari dei due sali in

Nel seguente quadro sono messi a confronto gli angoli misurati e calcolati per questi due composti. Son messi in parentesi quegli angoli calcolati da me e non da Marignac.

Angoli	Fluossitungstato		Fluossimolibdato	
	calcolato	osservato	calcolato	osservato
M—M =(110 : 1$\bar{1}$0)	124° 50′*	124° 50′	123° 40′*	123° 40′
M : A =(110 : 100)	(152 25)	—	151 50	151 45
M : E =(110 : 010)	117 30	117 30	(118 10)	—
P : *m* =(001 : 111)	122 30*	122 30	(118 07)	—
P : M =(001 : 110)	90 00	90 05	(90 00)	—
M : *m* =(110 : 111)	147 30	147 36	(151 53)	—
m⌣*m* =(111 : $\bar{1}$11)	83 15	—	(77 56)	—
m—*m* =(111 : 1$\bar{1}$1)	134 02	134 20	(130 48)	—
E : *m* =(010 : 111)	112 59	112 50	(114 36)	—
P : e^2 =(001 : 021)	124 31$^1/_2$	124 14	(119 31)	—
P : E =(001 : 010)	90 00	90 00	(90 00)	—
e^2 : e^2 =(021 : 0$\bar{2}$1)	(69 03)	—	(59 02)	—
e : *e* =(011 : 0$\bar{1}$1)	(107 59)	—	97 06*	97 06
$e^5/_3$:$e^5/_3$=(053 : 0$\bar{5}$3)	(79 05)	—	68 23	—
M : *e* =(110 : 011)	(105 48)	—	108 12$^1/_2$	108 15
e^2 : *m* =(021 : 111)	128 46$^1/_2$	128 34	(126 29)	—
e^2 : *m* =(021 : 1$\bar{1}$0)	67 34	67 35	(65 45)	—
Costanti dedotte; *a* : *b*: *c*=	0,52242 : 1 : 0,72682		0,53545 : 1 : 0,88317	

parola, per dedurne poi l'isomorfismo, mette nella prima colonna per $e^5/_3$ $e^5/_3$ il valore calcolato 68° 23′, il quale si trova ripetuto nell'ultima colonna, dove si trovano i valori angolari del fluossitungstato. Il Marignac però, nel descrivere i cristalli di fluossitungstato non parla della faccia $e^5/_3$ e non dà per conseguenza nessun valore angolare. Perciò io penso che vi sia un errore di stampa e non trovandosi nel fluossimolibdato la faccia $e^5/_3$, l'angolo $e^5/_3$ $e^5/_3$ è riportato nel quadro per metterlo forse a confronto con l'angolo $e^2 : e^2$ del fluossitungstato. In questa ipotesi si avrebbe pel fluossimolibdato $e^5/_3$ $^5/_3$=68° 23′ e pel fluossitungstato $e^2 : e^2$=69° 03′ e non già 68° 23′.

Dando uno sguardo alle due figure qui riportate si vede che, quantunque i cristalli si presentino prismatici, pure nella forma sono diversi perchè alcune delle facce che si mostrano in uno di essi non si presentano nell' altro e viceversa. I valori angolari, e perciò le costanti, sono anche diversi e la differenza è tale da non potersi ammettere un isomorfismo geometrico. Ciò che vi è di comune tra i detti composti è l' angolo delle facce del prisma M che nel composto di molibdeno è di 123° 40′ ed in quello di tungsteno di 124° 50′.

Le costanti del fluossimolibdato potrebbero ridursi poco diverse da quelle del fluossitungstato moltiplicando per $^5/_6$ il valore dell'asse c del primo sale, ammettendo che l'angolo $e^2 : e^2 = (021 : 0\bar{2}1)$ $= 69°\ 03'$ del fluossitungstato possa corrispondere all'angolo $e^5/_3 e : ^5/_3$ $= (053 : 0\bar{5}3) = 68°\ 23'$ del fluossimolibdato e quindi supponendo nel secondo composto che $e^5/_3$ sia e^2, cioè abbia il simbolo $\infty a : b : 2c$ $= (021)$. Si avrebbe allora: pel fluossimolibdato

$$a : b : c : = 0{,}53545 : 1 : 0{,}73508$$

mentre nel fluossitungstato

$$a : b : c : = 0{,}52242 : 1 : 0{,}72682.$$

Ammettendo ciò, come facilmente si comprende, i simboli delle facce del sale di molibdeno verrebbero in tal caso alquanto complicati, p. es. il nuovo simbolo delle facce $e = \infty a : b : c = (011)$ sarebbe $\infty a : b : c\ ^6/_5 = (065)$.

Ho intrapreso lo studio dei fluossitungstati ammonici e ipofluossitungstati per compararli con quelli di molibdeno; e mi vorrà ancora del tempo a rendere di pubblica conoscenza i risultati per le difficoltà gravi che s'incontrano nel prepararli.

Napoli. Dicembre 1889.

Dr. O. REBUFFAT—Polemica.

In questo giornale, vol. XVII p. 221, io pubblicai, or sono due anni un lavoro (di alcuni amido-acidi) nel quale descrivevo la sintesi di due nuovi amido-acidi da me preparati per servirmene nelle mie ricerche sul comportamento di quoste sostanze nella reazione di Perkin.

La fenilglicina necessaria al mio lavoro, mi costava dapprima molta fatica; perchè malgrado un esatto spoglio della letteratura, pur non mi venne fatto trovare un buon metodo di preparazione di questa sostanza.

Nei tentativi fatti per combinare un metodo di preparazione soddisfacente, io mi spinsi pure a fare lo esame di una sostanza amorfa, che cogli antichi metodi di preparazione formavasi sempre in quantità più o meno grande. Trovai che questa sostanza era formata, in parte, da fenilglicinanilide e da un nuovo acido $C_{16} H_{14} N_2 O_2$.

Dopo descritte le proprietà di questa sostanza, io gli assegnai, in via d'ipotesi, la costituzione seguente:

$$C_6H_5. NH. \begin{matrix} CH^2 CO \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! N. CH^2 COOH$$

Un estratto del mio lavoro pubblicato nei Berichte (XXI, p. 137), fu causa di una nota del signor A. Bischoff (ibid. XXI, 1257) il quale esponendo tutto un piano di ricerche sulle piperazine vi comprendeva anche l'azione dell'anilina sull'acido monocloracetico.

Questa nota mi sfuggì, quando fu pubblicata, perchè gravi cure domestiche mi distoglievano dalle mie ordinarie occupazioni; nè più attrasse in seguito la mia attenzione, sia pel suo titolo poco inerente al contenuto (Sulla decomposizione delle anilidi a temperatura elevata), sia perchè il signor Bischoff non credette necessario mandarmene copia.

Recentemente (Ber. XXII. p. 1774) il signor A. Bischoff ha publicato una parte delle ricerche promesse e si è col suo allievo A. Hausdörfer occupato (ibid. p. 1795) della costituzione dell'acido da me scoperto.

Il signor Hausdörfer trova esatto quanto io ho detto dell'acido (solo il punto di scomposizione sta secondo lui a 211° invece che a 195°) ma riesce a dimostrare che la sua costituzione non è quella da me supposta, ma la seguente:

$$C_6H_5N.\begin{cases}CH_2.\ COOH\\ CH_2\ CO.\ NH.\ C_6H_5\end{cases}$$

Però il signor Hausdörfer sbaglia di gran lunga quando dice che il mio metodo di preparazione della fenilglicocolla non dà un buon rendimento. Secondo il nuovo metodo da lui proposto, si hanno 10-12 gr. di fenilglicocolla da 25 gr. di acido monocloracetico; ora io ultimamente, col mio metodo, molto più semplice, da un chilogramma di acido monocloracetico ho ottenuto 380 gr. di fenilglicocolla ricristallizzata due volte: oltre quella rimasta nelle acque madri.

In ultimo il signor Hausdörfer, che mi cita così spesso e volentieri quando si tratta di pigliarsela con la mia ipotesi sulla costituzione dell'acido $C_{16}H_{14}N_2O_4$, si dimentica di citarmi quando parla della acetilfenilglicina da me descritta nella stessa memoria.

Acido fenetolftaloilico;

del dottor GRANDE ERNESTO.

Applicando al fenetolo la reazione di Friedel e Crafts (1) per la sintesi dei composti organici mediante il cloruro d'alluminio, ho ottenuto l'*acido fenetolftaloilico* $C^{16} H^{14} O^{4}$ omologo dell'acido anisolftaloilico $C^{15} H^{12} O^{4}$ che Nourrison (2) preparò coll'anisolo.

L'acido da me ottenuto fonde a 6-7° al disotto dell'acido di Nourrison:

Preparai quest'acido nel modo seguente: 75 grammi di fenetolo $C^{6}H^{5}OC^{2}H^{5}$, puro e bollente 171-172°, furono mescolati con 30 gr. di anidride ftalica entro matraccio, poi s'aggiunsero 25 gr. di cloruro d'alluminio ben secco. A freddo la reazione non è molto viva e la massima assume colorazione azzurra. Scaldando a bagno-maria la reazione si fa viva e sviluppasi acido cloridrico. La massa diventa scura. S'aggiungono ancora 20 gr. di cloruro d'alluminio e si continua a scaldare a bagno-maria per un'ora e mezza circa.

Versato il prodotto della reazione in molt'acqua fredda, si agita bene, si lascia in riposo, si decanta l'acqua e si lava molte volte il residuo appiccaticcio per togliero l'acido ftalico ed il cloruro d'alluminio. Tutto il prodotto precipitato si agita in un mortaio con carbonato d'ammonio e acqua, poi si filtra il liquido, ed il residuo si tratta ancora nello stesso modo con carbonato d'ammonio e si ripete questo trattamento fino a che il liquido alcalino non dia più precipitato od intorbidamento per l'aggiunta di acido clo-

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (6), tom. I, pag. 449 e tom. XIV, pag. 433.

(2) *Bulletin de la Soc. Chim. de Paris*, 1886, tom. XLVI, pag. 203.

ridrico. Dalle diverse soluzioni ottenute si precipita l'acido fenetolftaloilico acidulando con acido cloridrico.

Il prodotto ottenuto si può purificare per cristallizzazioni ripetute da molt'acqua bollente. Ma essendo quest'acido poco solubile nell'acqua, riesce più conveniente disseccarlo e farlo cristallizzare dal toluene bollente.

Dopo tre cristallizzazioni si ottiene una sostanza cristallina, il cui punto di fusione non muta più per nuove cristallizzazioni nel toluene o nell'acqua.

Il sale di bario che si prepara con quest'acido dà pure un acido avente lo stesso punto di fusione. Anche dal sale d'argento si ha puro. Il punto di fusione dell'acido determinato sopra diverse porzioni è stato trovato di 135–136°.

In questo modo ho fatto diverse preparazioni nell'acido.

L'acido cristallizzato dal toluene e seccato a 110-120° ha dato all' analisi :

I.	Sostanza gr.	. . . .	0,2438 diede di
	CO^2 "	. . . .	0,6323
	H^2O "	. . . .	0,1162
II.	Sostanza gr.	. . . .	0,1694 diede di
	CO^2 "	. . . .	0,4437
	H^2O "	. . . .	0,0865

Da cui la composizione centesimale :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C^{16}H^{14}O^4$
C	70,73	71,4	71,11
H	5,29	5,6	5,18

Dosamento dell'etossile nell' acido fenetolftaloilico secondo il metodo Zeisel :

Sostanza (seccata a 100-110°) impiegata gr. 0,325; ioduro d'argento ottenuto gr. 0,271 corrispondente a gr. 0,0519 di C^2H^5O.

Da cui la qualità percentuale di OC^2H^5 :

trovato	calcolato per $C^6H^4 \begin{cases} CO\text{-}C^6H^4OC^2H^5 \\ COOH \end{cases}$
15,96	16,66

L'acido fenetolftaloilico fonde sotto l' acqua bollente. È pochissimo solubile nell'acqua bollente. Molto solubile nell'alcool a caldo.

Si discioglie molto bene nell'etere, benzina, solfuro di carbonio, e meglio ancora nel toluene bollente da cui si separa in gran parte per raffreddamento. Fonde a 135–136°.

La soluzione acquosa neutra del sale ammonico si comporta nel modo seguente:

Con *cloruro mercurio:* precipitato bianco, cristallino.

Con *solfato di rame:* precipitato azzurro-pallido, cristallino.

Con *percloruro di ferro:* precipitato gialliccio, cristallino.

Con *acetato di piombo:* precipitato bianco, cristallino.

Per fusione con potassa ottenni acido benzoico insieme ad un acido cristallizzato che fonde verso 200° e fornisce un sale baritico cristallizzato: forse è l'acido etilparossibenzoico ma non l' ho potuto esaminare completamente.

Sale di potassio $C^{16}H^{13}KO^4$. — Il sale di potassio ottenuto trattando il sale di bario con solfato di potassio è solubilissimo nell'acqua e nell'alcole. Dall'acqua per evaporazione non si può avere cristallizzato. Si ottiene bensì dall' alcole. Una determinazione del potassio sul sale cristallizzato dall' alcool e seccato a 100–120° diede il seguente risultato:

gr. 0,533 di sale fornirono gr. 0,147 di K^2SO^4.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C^{16}H^{13}O^4K$
Potassio	°/₀ 12,37	12,69

Sale di calcio $(C^{16}H^{13}O^4)^2$ Ca. — Ottenuto facendo bollire l'acido con acqua e carbonato di calcio. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool. Una determinazione del calcio sul sale seccato a 120–130°, diede il seguente risultato:

gr. 0,386 di sostanza fornirono gr. 0,091 di $CaSO^4$.

Da cui:

	trovato	calcolato per $(C^{16}H^{13}O^4)_2Ca$
Ca	°/₀ 6,73	6,92

Sale di bario $(C^{16}H^{13}O^4)^2$ $Ba+5H^2O$. — Ottenuto facendo bollire l'acido con acqua e carbonato di bario. Dall' acqua si ottiene cristallizzato in aghi.

Questo sale è molto solubile nell'acqua calda, poco nella fredda. È solubile nell'alcool. Ha sapore dolciastro.

gr. 2,236 di sale scaldati a 130-140° (assume colorazione gialla) perdettero 0,262 gr. d'acqua corrispondente ad 11,71 %.

Il sale di bario cristallizzato con 5 molecole d' acqua richiede 11,77 d'acqua %.

Determinato il bario nel sale seccato a 120-130° si ebbe: gr. 0,426 di sostanza fornirono gr. 0,145 di $BaSO^4$.

Da cui:

	trovato	calcolato per $(C^{16}H^{13}O^4)^2Ba$
Ba	% 19,95	20,29

Sale d'argento $C^{16}H^{13}O^4$ Ag. — Ottenuto per doppia decomposizione dal sale ammonico solubile trattato con nitrato d'argento. È cristallizzato: poco solubile nell'acqua. Stabile alla luce. Determinato l'argento sopra il sale seccato si ebbe:

gr. 0,252 fornirono di Ag metallico gr. 0,072.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C^{16}H^{13}O^4$ Ag
Ag	% 28,5	28,6

Torino, R. Università Laboratorio del Prof. Guareschi. Luglio 1889.

Acido monometilresorcinftaloilico;

del dott. QUENDA ENRICO.

Nourrison (1) e Grande (2) applicando la reazione di Friedel e Crafts all'anisolo ed al fenetolo ottennero due acidi ftaloilici contenenti rispettivamente il metossile OCH^3 e l'etossile OC^2H^5. Poteva avere

(1) *Bulletin de la Soc. Chim. de Paris*, 1886, tom. XLVI, pag. 205.

(2) Gazz. Chim. XX, 124.

qualche interesse il vedere se acidi simili si ottengono applicando la reazione di Friedel e Crafts agli eteri metilici di fenoli bivalenti. Io ho esperimentato colla dimetilresorcina in presenza di anidride ftalica e cloruro d'alluminio nell'idea di ottenere un acido dimetilresorcinftaloilico

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}COC^6H^3(OCH^3)^2\\COOH\end{array}\right.$$

, ma invece in questa reazione si forma l'acido monometilresorcinftaloilico e sviluppasi cloruro di metile. Molto probabilmente l' acido cloridrico che producesi nel primo periodo della reazione trasforma la dimetilresorcina in cloruro di metile e monometilresorcina e da questa ha poi luogo la formazione dell'acido da me ottenuto cioè, si avrebbe la reazione seguente :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\OCH^3\end{array}\right. + HCl = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\OH\end{array}\right. + CH^3Cl$$

e che sia quest'etere monometilico che prenda poi parte alle reazioni ulteriori, cioè:

$$\underset{\text{ftalcloralluminio}}{C^6H^3(CO)^2OAl^2Cl^5} + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\OH\end{array}\right. = C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}COOH\\CO\text{-}C^6H^3.OCH^3.OH\\Al^2Cl^5\end{array}\right.$$

che poi a contatto dell'acqua dà :

$$C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}COOH\\CO\text{-}C^6H^3.OCH^3.OH\\Al^2Cl^5\end{array}\right. + H^2O = Al^2Cl^5OH +$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\COC^6H^3\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\OH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Per preparare quest'acido ho fatto reagire entro matraccio una miscela di 12 gr. d'anidride ftalica e 24 gr. di dimetilresorcina bollente a 215° cui aggiunsi 16 gr. di cloruro d'alluminio; queste sono

le proporzioni che dopo diversi saggi mi diedero un maggior rendimento del nuovo acido. Già a freddo ha luogo reazione piuttosto viva, la massa si colora in rosso-scuro, sviluppa calore e fumi di acido cloridrico. Si deve scaldare a bagno-maria per circa tre ore fino a non avere più sviluppo di acido cloridrico. La massa rosso-violacea versata in grande eccesso d'acqua fredda fornisce un prodotto rosso-gialliccio poco solubile che si agglomera intorno al vaso. Però lasciando reagire più a lungo i composti precedenti, la colorazione del prodotto va alquanto aumentando, ma la massa diventa meno pastosa e spesso presentasi granulare e cristallina. Entro mortaio si tritura e si lava con acqua ripetutamente, fino a che l'acqua di lavaggio sia quasi incolora. Allora si tritura la massa con circa 30 gr. di carbonato d'ammonio in modo d' avere una pasta omogenea la quale trattata poi con acqua dà una soluzione con fluorescenza giallo-verdastra. Si ripete il trattamento col carbonato d' ammonio varie volte e tutti i liquidi alcalini filtrati, si trattano poi con acido cloridrico.

L'acido si precipita subito in massa cristallina incolora ma che poi diventa giallastra. Si raccoglie su filtro, si estrae con etere e dall'evaporazione di questo ottiensi un liquido denso, oleoso, giallo che dev' essere sciolto a caldo nel toluene dal quale cristallizza. Ripetuta tre o quattro volte la cristallizzazione dal toluene a caldo si dissecca per scacciare il solvente, poi si ricristallizza dall'acqua bollente nella quale però è poco solubile. È utile trattare la soluzione acquosa col carbone animale. In questo modo si hanno tre grammi di acido puro.

L'analisi dell'acido cristallizzato dall'acqua e seccato a 100-110° ha dato i seguenti risultati:

I.	gr. 0,159 di acido diedero	gr. 0,385 di CO^2,	e gr. 0,073 di H^2O
II.	„ 0,245 „	„ 0,590 di CO^2,	„ 0,111 di H^2O
III.	„ 0,1617 „	„ 0,394 di CO^2,	„ 0,0705 di H^2O

	trovato			calcolato per l'acido $C^6H^4\langle^{COC^6H^3OHOCH^3}_{COOH}$
	I.	II.	III.	
C %	66,0	65,38	66,41	66,17
H %	5,03	5,03	4,82	4,41.

Per l'acido dimetilresorcinico $C^6H^4 \langle {COC^6H^5(OCH^3)^2 \atop COOH}$, invece si calcola:

$$C = 67,13$$
$$H = 4,89$$

Durante la reazione vi ha sviluppo di cloruro di metile ed ho potuto assicurarmene dal fatto che il gaz bruciava con fiamma verde e che fatto passare attraverso un tubo scaldato, fornisce acido cloridrico.

A conferma del fatto che si sviluppa del cloruro di metile e che l'acido prodotto è l'acido monometilico e non il dimetilico ho dosato i metossili nell'acido da me ottenuto seguendo il metodo proposto dallo Zeisel (1).

Zeisel determina il numero dei metossili trasformando il metile in joduro mediante l'acido iodidrico. Raccogliendo il ioduro di metile in una soluzione alcoolica di nitrato d'argento, e dosando in seguito il ioduro d'argento formatosi. Ogni molecola di ioduro di argento corrisponde ad una molecola di ioduro di metile e quindi ad una molecola di metossile.

In due operazioni sull' acido ftaloilico trovato ebbe i seguenti risultati:

I. Acido adoperato—gr. 0,209.

AgI ottenuto — gr. 0,185 corrispondenti a gr. 0,024 di OCH^3; e quindi si ottenne per quantità centesimale 11,49.

II. Acido adoperato—gr. 0,117.

AgI che s'ottenne—gr. 0,0994 pari a gr. 0,0127 di OCH^3; e quindi quantita percentuale uguale a 10,83:

trovato		calcolato per l'acido	
I.	II.	bimetilico	monometilico
11,49	10,83	21,67	11,39

(1) *Monatshefte f. Chem.* 1885, VI, pag. 989.

Cosichè anche questi due dosamenti confermano che l'acido trovato corrisponde alla formola :

$$C^6H^4\begin{cases}COOH\\ COC^6H^3\begin{cases}OCH^3\\ OH\end{cases}\end{cases}$$

Proprietà dell'acido monometilresorcinftaloilico. — Il punto di fusione determinato su diverse porzioni di quest'acido è 164-165°. Continuando lo scaldamento non sublima, ma sviluppa fumi densi, bianchi, pesanti, fumi di odore speciale irritanti e che provocano la tosse. Fonde in un liquido limpido, rosso-giallognolo.

È in scagliette leggerissime, pochissimo solubile in acqua fredda, poco in acqua bollente, nel toluene a freddo è poco solubile, solubilissimo invece a caldo e nell'etere, e tutte queste soluzioni, quando l'acido è puro, sono affatto limpide ed incolore.

Sciolto un poco di acido in acqua, aggiunsi poca ammoniaca, evaporai sino ad aver una soluzione neutra affatto alle carte reagenti, e provai su porzioni di questa soluzione il comportamento di diversi sali metallici.

La soluzione limpida ed incolora trattata :

I. Con solfato di rame dà precipitato cristallino di color verde erba, insolubile anche a caldo.

II. Con cloruro mercurico, lentamente si ha intorbidamento e formazione di cristalli pesanti, minutissimi, bianchi.

III. Con nitrato d'argento, precipitato abbondante, bianco al primo momento, ma che tosto annerisce, tanto più per l'azione del calore.

IV. Con nitrato di piombo dà subito precipitato abbondante, fioccoso, bianco, poco o niente solubile a caldo.

V. Con sale ferrico, colorazione e più lentamente formazione di precipitato fioccoso rosso-scuro, colorazione che aumenta col riscaldamento.

VI. Con solfato di zinco, precipitato pesante bianco.

Sale di argento $C^{15}H^{11}O^5Ag$. — Questo sale preparato per precipitazione con nitrato d'argento dalla soluzione del sale d'ammonio, si presenta appena formato sotto l'aspetto di precipitato bianco

pesante il quale per azione della luce tosto annerisce e si decompone, tanto più se riscaldato.

All' analisi diede i seguenti risultati non ben concordanti: gr. 0,249 di sale diedero gr. 0,074 di argento metallico e calcolando per °/₀ si ha:

trovato	calcolato per $C^{15}H^{11}O^5Ag$
29,71	28,4

Sale di bario $(C^{15}H^{11}O^5)^2Ba$. — Scaldai l'acido cristallizzato con acqua e carbonato di bario. Cessata l'effervescenza, filtrai a caldo ottenendo un liquido leggermente colorato in giallognolo, che per concentrazione e raffreddamento lasciò depositare il sale in forma di mammelloni giallognoli.

Con una seconda cristallizzazione si ebbe quasi affatto incoloro.

In due dosamenti del bario ottenni i risultati seguenti:

I. Gr. 0,306 di sale diedero 0,0885 di $BaCO^3$ da cui 0,104 di $BaSO^4$.

II. Gr. 0,317 di sale diedero 0,1135 di $BaCO^3$.

Quindi:

	trovato		calcolato per $(C^{15}H^{11}O^5)^2Ba$
	I.	II.	
Ba °/₀	20,09	19,87	20,1

Resterebbe ora a vedersi quali dei due metili della dimetilresorcina, è stato eliminato e quale acido diossibenzoico fornisce per l'azione della potassa fusa. Reazioni simili a queste saranno studiate in questo laboratorio con altri eteri metilici od etilici fenolici quali, ad esempio, il veratrolo, il metilcreosolo, ecc.

Torino, R. Università, Laboratorio del Prof. Guareschi, luglio 1889.

Sulla fermentazione ammoniacale dell'acido urico;

di FAUSTO e di LEONE SESTINI.

L'acido urico, come è ben noto, è uno dei prodotti che provengono dalla scomposizione delle sostanze proteiche e gode di una notevole resistenza agli agenti naturali; infatti si trova in quantità considerevole nel guano che per anni ed anni, e forse da secoli e secoli, è esposto all'azione dell'aria, dell'umidità notturna e del calore solare che nel giorno infuoca gl'isolotti e le coste bagnate dal mare Pacifico, spettanti al Perù ed alla Bolivia.

In nessun libro, in nessuna memoria ci è occorso di vedere ricordata, o fatto cenno della proprietà che noi riconoscemmo nell' acido urico due anni or sono (1). Allora facemmo osservare che mentre l'acido urico si conserva inalterato per molti mesi, ed anche per più di un anno, sospeso nell'acqua ed esposto al libero contatto dell' aria atmosferica, invece aggiungendo all' acqua piccolissimo volume di orina putrefatta (basta solo $^1/_5$ di c. c.) la scomposizione avviene in estate assai presto e completamente.

Le molteplici esperienze da noi istituite ci assicurano che ciò avviene per opera dei microrganismi che trovansi nell' orina in istato di avanzata putrefazione, segnatamente per opera del *bacillus ureae* che biologicamente fu studiato da Alborran e Hallé (3), e in rapporto alla scomposizione che subiscono molte sostanze azotate (asparagina, creatina, peptone, acido ippurico, acido ossamico) dal prof. R. v. Jacksch (1). Anche il *bacillus fluorescens* non pare estraneo affatto alla fermentazione dell' acido urico. Dobbiamo al cortese aiuto offertoci dal signor professore V. De Giaxa se siamo

(1) V. *Nota preliminare sulla fermentazione ammoniacale dell'acido urico, da no comunicata il 13 novembre 1887 alla* Società Toscana di scienze naturali. (Pisa vol. VI, *Processi verbali,* pag. 14-15).

(2) *Bulletin de l'Académie de médecine,* n. 34, 1888.

(3) *Zeitschrift f. physiologische Chemie* V. B., p. 394, 1881.

riusciti a fare lo studio micrografico dei microrganismi che scompongono l'acido urico: e gliene tributiamo qui pubbliche e sincere azioni di grazia, avendo egli accolto uno di noi nel suo laboratorio, presso la Scuola medica di Pisa, per eseguire le necessarie ricerche batterologiche.

La fermentazione dell'acido urico richiede (come risulta dalle nostre esperienza del 1887) elevata temperatura e l'aereazione del liquido; quindi per completarla in pochi giorni si sono eseguite le nostre esperienze nel colmo dell'estate, in ambienti ove la temperatura era intorno ai 25°, o meglio superava i 25° C., ed in grandi recipienti per i quali con apposito aspiratore si faceva gorgogliare nell'acqua, in cui era stato sospeso l'acido urico, una lenta corrente di aria, che aveva traversato una soluzione di idrato baritico. L'aria che usciva dal recipiente ove avveniva la fermentazione, conteneva grande quantità di anidride carbonica, proveniente dalla scomposizione dell'acido urico.

In un grande pallone si ponevano 4 o 6 grammi di acido urico opportunamente purificato, insieme con 4 o 6 litri di acqua stillata; indi si aggiungeva 1 o 2 cc. di orina putrefatta, e per mezzo dell'aspiratore, 4 o 5 volte al giorno, si facevano gorgogliare nel liquido 2 litri d'aria. Altre volte abbiamo preso un grande vaso di vetro della capacità di 10 litri, vi abbiamo posto 8 litri d'acqua e 6 o 8 grammi di acido urico con 2 o 3 cc. di orina putrefatta; chiuso il vaso col tappo smerigliato, si è fortemente dibattuto il liquido, per aerearlo più che fosse possibile, 5 o 6 volte nella giornata, ed ogni volta si è aperto il grande vaso per rinnovare l'aria racchiusavi. Operando tanto in un modo, quanto nell'altro, dopo un paio di giorni il liquido cominciava ad acquistare una certa opalescenza ed una manifesta reazione alcalina.

L'esame microscopico e le colture appositamente fatte, ci condussero a conoscere i microrganismi sopra indicati: l'esame chimico pose in evidenza che l'alcalinità era dovuta a carbonato d'ammoniaca. L'acido urico sospeso vedevasi ogni giorno diminuire; in 7 o 8 giorni (anche ponendo 8 gr. di acido con 6 litri di acqua) se la temperatura dell'ambiente era a 25° C., l'acido urico scompariva; e scompariva anche l'urato ammonico che si deponeva nei primi giorni della fermentazione. Se dopo la scomparsa di tutto l sedimento bianco si tardava ancora 4 o 5 giorni ad esaminare

il liquido, tutto l'azoto dell'acido urico si trovava trasformato in carbonato ammonico. Infatti fatto bollire il liquido divenuto alcalino, e ridotto ad un terzo del suo volume, tornava neutro; scaldato con magnesia non sviluppava ammoniaca, e condotto a secchezza conteneva minime traccie di sostanza organica leggermente azotata.

Delle molte esperienze da noi fatte dal 1887 in poi descriveremo quelle che ci sembrano più importanti.

Esperienza A. — 4 grammi di acido urico con 6 litri di acqua stillata furono posti in uno dei palloni sopradescritti insieme con 2 cc. di orina putrefatta: dopo 10 giorni (la temperatura essendo da 24 a 28° C.) tutto l'acido urico era scomparso dal fondo del liquido; ma evaporando 20 cc. del liquido stesso si aveva con l'acido azotico manifestissima la reazione dell'acido urico. Passati altri 4 giorni anche questa reazione scomparve: tuttavia si prolungò per altri 3 giorni l'esperimento. Al 17° giorno si distillarono nell' apparecchio di Boussingault 100 cc. di liquido, si raccolse il liquido ammoniacale distillato in 20 cc. di acido solforico decinormale$\left(\frac{H^2SO^4}{10 norm.} = 0{,}0014\ N\right)$; terminata la distillazione si completò la saturazione dell' acido titolato con soluzione decinormale di soda caustica, e si trovò che l'ammoniaca svoltasi aveva saturato solamente 15,3 cc. di $\frac{H^2SO^4}{10 norm.}$. Ora se in 100 cc. di liquido fermentato si conteneva (gr. 0,0014 $\times$ 15,3) = 0,0214 di N, in 6 litri era contenuto 1,285 di azoto allo stato di carbonato ammonico.

Ma nei 4 grammi di acido urico posto a fermentare contenevasi (33,3$\times$4) = 1,332 di azoto: cosicchè in 16 giorni tutto lo azoto dell'acido urico era stato dal fermento convertito in ammoniaca; giacchè la piccola differenza (1,332—1,285=gr. 0,047) era da attribuirsi all'accrescimento dei microrganismi e alle perdite.

Questo fatto importante della completa scomposizione dell'acido urico, non osservato da nissuno prima di noi (1887), deve avvenire secondo la equazione finale:

$$C_5H_4N_4O_3+8H_2O+3O=4(NH_4HCO_3)+CO_2;$$

ed avviene tutte le volte che ci poniamo nelle condizioni dell'e-

sperienza *A*; ma se appena si conosce che le ultime porzioni dell'acido urico, stanno per scomporsi anch'esse, si interrompe lo esperimento, allora i fermenti suddetti non avendo tempo di spiegare tutta la loro azione, le cose procedono un poco diversamente, come si impara dall'esperienza seguente fatta nell'autunno quando la temperatura dell'ambiente era circa a 20° C.

Esperienza B. — Acido urico gr. 3,85; acqua 4 litri; orina putrefatta 5 cc. Dopo 20 giorni l'acido urico era quasi tutto scomposto; 100 cc. distillati nell'apparecchio di Boussingault (senza magnesia) saturarono: *a*) 12,5 cc., *b*) 13,7 cc. di $\frac{SH^2O^4}{10 norm.}$=media cc. 13,1; onde conteneva (13,1×0,0014)= grammi 0,0183 di *N* allo stato di ammoniaca; i 4 litri di liquido fermentato ne contenevano 0,732; invece nei gr. 3,85 di acido urico posto in esperimento si conteneva gr. 1,282 *N*. Presi altri 100 cc. di liquido, fugato tutto il carbonato ammonico con l'ebollizione, aggiunta un poco di magnesia, senza avere svolgimento di quantità sensibile di ammoniaca, si tirò a secco a b.-m.; indi si determinò nel residuo l'azoto restato allo stato di sostanza organica col metodo di Kjeldahl; e si trovò:

$$=\frac{H^2SO^4}{10 norm.} 10,9 \text{ c.c.}$$

corrispondente a 0,0153 di *N*. organico: sicchè in 4 litri se ne contenevano gr. 0,612.

Ora	gr.	0,732	di azoto	ammoniacale
+	„	0,612	„	organico
	N.	1,344		

Nei 4 litri di liquido con l'acido urico si erano introdotti gr. 1,282 di azoto: sommando l'azoto ammoniacale e l'azoto organico si aveva un lieve aumento di azoto, sebbene le determinazioni col metodo di Kjeldahl si facessero detraendo l'azoto trovato nei relativi con un'*operazione a bianco*. Questo lieve aumento di azoto deve attribuirsi all'orina aggiunta, e agli errori che si commettono nelle determinazioni analitiche fatte su piccole porzioni e riferite col calcolo a grandi volumi di materia.

Da questa esperienza resulta, pertanto, che interrompendo la fer-

mentazione a tempo si riesce ad avere soltanto circa la metà dell'azoto dell'acido urico convertito in ammoniaca, oppure in un composto che a 100° si scinde in $CO^2+NH^3+H^2O$; mentre l'altra metà rimane allo stato di composto carbazotato nel liquido fermentato.

Noi sappiamo che è facile ossidare l' acido urico, e scinderlo in due composti azotati; uno dei quali contiene la metà dell'azoto del gruppo urico:

$$C_5H_4N_4O_3+H_2O_2+O=\underbrace{C_4H_2N_2O_4+C_2H_4O_2N_2}_{\text{Allossana + Urea}}$$

Noi tentammo di scoprire l'allossana nel liquido incompletamente fermentato; ma non ci riescì rinvenirla; invece fummo più felici nella ricerca dell' urea, come vedremo dalla seguente esperienza fatta nel luglio 1888 e ripetuta più volte nell'estate del corrente anno.

Esperienza C. — Acido urico puro 5 grammi; acqua distillata litri 8; orina putrefatta cc. 1; temperatura da 22 a 28° C. In 7 giorni quasi tutto l'acido urico scomparve; nell'ottavo giorno, verificata la reazione urica con l' acido azotico, si distillarono 2-5 cc. di liquido filtrato e si raccolse l' ammonica in acido solforico normale, di cui furono saturati cc. 2,70; quindi i 250 cc. di liquido contenevano ($2{,}7\times0{,}014=$) gr. 0,0378 di azoto ammoniacale; onde tutti gli 8 litri contenevano gr. 1,2096 *N*.

Siccome nei 5 grammi di acido urico posti in esperimento si contenevano gr. 1,665 *N*, la fermentazione ammoniacale aveva scomposto circa $^{12}/_{17}$ dell'acido urico; gli altri $^{5}/_{17}$ dell'azoto si dovevano trovare ancora nel liquido.

250 cc. del liquido fermentato, ma non filtrato, si posero in un vaso di circa 600 cc. di capacità, e dopo 8 giorni distillato nell'apparecchio di Schloesing (con serpentino di stagno) vennero saturati 3,4 c. c. di $\frac{H^2SO^4}{N}$; quindi $(3{,}4\times0{,}014)\times4\times8$ ragguagliava a 1,5232 di N ammoniacale. Sicchè in questa piccola porzione avendo prolungata l'azione dei fermenti per 8 giorni si era avuta la fermentazione poco men che completa. Al residuo della distillazione del liquido (cc. 250) si aggiunse magnesia cau-

stica ed acqua e si ripetè inutilmente la distillazione, cioè non si ebbe sviluppo di ammoniaca; quindi nella fermentazione completa dell'acido urico si forma solamente carbonato ammonico. Devesi inoltre avvertire che distillando il liquido in cui è avvenuta la fermentazione ammoniacale completa dell'acido urico, l'ammoniaca si sviluppa del tutto e sollecitamente, tanto che basta condurre la distillazione in modo da raccogliere $^4/_5$ del liquido; invece se il liquido proviene da incompleta fermentazione ammoniacale dell'acido urico (come è il caso speciale del primo assaggio analitico dell' esperienza *C*) per raccogliere tutta l'ammoniaca prodottasi bisogna dopo la distillazione di $^4/_5$, lasciare freddare l'apparecchio, riaggiungere per due volte di seguito 100 c. c. di acqua stillata e ripetere la distillazione. Questo risultato ci porterebbe a supporre che nella prima fase della fermentazione ammoniacale, oltre l'urea, si produca anche qualche altra combinazione in cui è contenuto il gruppo NH^2, capace di convertirsi con la cooperazione dell'acqua in NH^3 a 100° C, come potrebbe essere l'acido carbammico, o il carbammato ammonico.

1,7 litri del liquido ammoniacale che rimanevano dell'esperienza *C*, il quale ancora dava con l'acido nitrico la reazione dell' acido urico, e che conteneva $^{12}/_{17}$ circa dell'azoto dell'acido urico allo stato di carbonato ammonico, furono sollecitamente evaporati e condotti ad 1 litro: dal liquido concentrato si depose un poco di acido urico e di urato ammonico, che si separarono con la filtrazione: al liquido fu aggiunto acido nitrico in modo da acidularlo, si evaporò a b.-m. io cassula di vetro, e quando fu ridotto a cc. 50 si filtrò di nuovo per separare un altro poco di acido urico depostosi. Indi si aggiunse alcoole a 80° si scaldò a b.-m. si filtrò e si pose ad evaporare spontaneamente. Dopo due giorni si vide formarsi una notevole quantità di belle laminette romboidali alcune gialliccie, altre scolorate affatto: queste vennero raccolte, asciutte tra carta; indi furono esaminate per vedere se erano nitrato di urea come parevano dalla forma cristallina; sciolte in acqua dettero precipitato abbondante bianco con nitrato mercurico; al calore si scomposero non lasciando residuo; con la soluzione satura di furfurolo e di acido cloridrico a 1,1 dettero la bella reazione di Schiff, che è caratteristica dell'urea. Anche l'allantoina può presentare la reazione col furfurolo; ma le proprietà fisiche e chimiche del nitrato

di urea sono così diverse dall'allantoina, che non è possibile prendere l'uno per l'altra.

Quindi veramente l'azoto che non era stato trasformato in carbonato ammonico trovavasi nel liquido allo stato di urea.

Noi non abbiamo fino ad ora potuto ottenere dalla fermentazione incompleta dell'acido urico altro che l'urea: ma egli è probabile che continuando in queste ricerche e modificando leggermente i metodi per ciò che riguarda la parte batteriologica, sperimentando separatamente i diversi microrganismi che si trovano nell'orina putrefatta si potrà riuscire ad ottenere alcuni altri derivati urici, e forse l'allossana, che contiene la metà dell'azoto dell'acido urico ancora unito con *CO*. Egli è certo che i fermenti aerobici dell'acido urico, operano più energicamente dell'acido azotico, perchè distruggono l'aggruppamento centrale $\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \!\!>\! CO$ della molecola dell'acido urico, e come frantumi di questa demolizione rimangono i due gruppi laterali $CO \langle {NH \atop NH}$ dai quali per l'aggiunta dell'idrogeno dell'acqua si forma urea: quindi, dato che la formula, che oggi si attribuisce all'acido urico, sia veramente dagli studi ulteriori confermata come la più probabile di tutte quelle proposte per rappresentare l'edificio molecolare di questa combinazione carbonica, per opera dei fermenti tale edificio sarebbe demolito per immediata divisione in tre parti:

$$CO\langle {NH- \atop NH} \quad \vdots \quad \begin{matrix} C \\ | \\ -C- \end{matrix} \!\!>\! CO \quad \vdots \quad {-HN \atop HN} \rangle CO$$

divisione che avverrebbe secondo la direzione delle linee punteggiate della figura; e successivamente nella fermentazione completa i frantumi della molecola urica sarebbero completamente ossidati e convertiti in 5 CO^2 e 4 NH^3, mentre nella fermentazione incompleta in parte rimarrebbero allo stato di urea $= CO\langle {NH^2 \atop NH^2}$

Sulla costituzione dei derivati del timol e del cimene;

di G. MAZZARA.

(4ª Memoria)

1°. Derivati del timol.

La formola di struttura del dinitrotimol:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
NO_2 \diagup \diagdown NO_2 \\
\mid \quad \mid \\
\diagdown \diagup OH \\
C_3H_7
\end{array}
$$

da me precedentemente stabilita, mentre rischiarava il campo dei derivati del timol, allora perfettamente oscuro, veniva a trovarsi in completo disaccordo colle interpretazioni (1) che si davano sulla costituzione dei derivati alogenici del timochinone.

Per questo ho creduto di sommo interesse confermarla con altre esperienze che sono oggetto della presente nota.

Dando uno sguardo sulla citata formola si rileva che uno dei gruppi NO_2 trovasi al posto orto rispetto all'ossidrile; era quindi da aspettarsi che il dinitrotimolato di benzoile, trattato coll'idrogeno nascente dovesse fornirci il benzenilamidoderivato:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
NH_2 \diagup \diagdown N \\
\mid \quad \mid \quad \diagdown\!\!\diagdown \\
\mid \quad O \diagup C.C_6H_5 \\
\diagdown \diagup \\
C_3H_7
\end{array}
$$

Le esperienze qui sotto esposte hanno confermato la previsione,

(1) B. deut. chem. Ges. t. XX, pag. 1316.

aggiungendo così nuove prove che nel dinitrotimol i due gruppi NO_2 trovansi fra di loro in posizione metà:

$$\textit{Dinitrotimol:}\ C_6H \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ OH & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (6) \end{array} \right.$$

Questo composto è stato ottenuto col metodo di Lallemand, cioè nitrando l'acido timilsolfonico. —Il maggior rendimento si ottiene operando nel seguente modo:

Gr. 50 di timol si agitano in un pallone con gr. 70 di acido solforico a 65° B. mantenendo il tutto per alcune ore in un ambiente caldo. Dopo il raffreddamento la massa solida si scioglie in un litro d' acqua, si filtra e la soluzione si tratta con gr. 70 di acido nitrico 1,47, diluito con egual volume di acqua, e si scalda sino a 90°.

Si separa così al fondo un olio giallo, il quale in principio della reazione ha un color verde.

Col raffreddamento detto olio si rapprende in una massa solida, la quale, separata dal liquido ed asciugata, si cristallizza dall'etere di petrolio.

Partendo da gr. 50 di timol si ottengono circa gr. 70 di dinitro puro fus. a 55-56°.

$$\textit{Dinitrotimolato di benzoile:}\ C_6H \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ OCOC_6H_5 & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (6) \end{array} \right.$$

Quest' etere è stato ottenuto riscaldando per due ore circa a 160-180°, a bagno ad olio, in un pallone congiunto ad un apparecchio a riflusso, gr. 10 di dinitrotimol con gr. 6 di cloruro di benzoile.

Il prodotto della reazione dopo raffreddamento si lava con una soluzione diluita di carbonato sodico, e quindi si cristallizza dall'alcool ordinario da cui si depone sotto forma di laminette rom-

boedriche di colore giallo-cedrino fus. a 127-128°. -È solubile anche nell'etere di petrolio, come pure nel benzol, dal quale ultimo si separa in prismetti romboedrici.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,397 di sostanza $\sqrt{\frac{746,074}{21,^{\circ}5}}$ diedero cmc. 29,1 di N, $\sqrt{\frac{760}{0^{\circ}}}$ cmc. 26,47.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
N.	8,37	8,14

Amidobenzamidotimol: C_6H { CH_3 (1), N (2), O (3) $\rangle$ C-C_6H_5, C_3H_7 (4), NH_2 (6) }

Questo composto si prepara riscaldando per due ore, a bagno di sabbia in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere, gr. 10 di dinitrotimolato di benzoile con gr. 22 di stagno e gr. 70 di acido cloridrico fumante. Man mano il dinitrocomposto si scioglie, e, quando lo è tutto, la soluzione si trasforma rapidamente in una massa bianca, cristallina, voluminosa.

Dopo il raffreddamento questa massa poltigliosa si diluisce con acqua, si filtra e il cloruro doppio, rimasto sul filtro, si decompone facendolo digerire con acqua ammoniacale. —La parte indisciolta, previamente raccolta su filtro si sposta con alcool. —Colla spontanea evaporazione dello sciolto alcoolico si depone il benzenilcomposto sotto forma di laminette gialle che si colorano alla luce diffusa in violetto. -- Dall' etere di petrolio si ottiene in prismi romboedrici fus. a 106-108°.

Ricristallizzato parecchie volte da quest' ultimo solvente perde in parte la tinta violacea, ma rimane inalterato nel punto di fusione.

Il rendimento dell' amidobenzamidoderivato è quasi il teoretico.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,4315 di sostanza diedero gr. 1,2209 di CO_2 e gr. 0,2709 di H_2O.

II. gr. 0,3964 di sostanza diedero gr. 1,1327 di CO_2 e gr. 0,2574 di H_2O.

III. gr. 0,4106 di sostanza diedero gr. 1,1706 di CO_2 e gr. 0,2688 di H_2O.

— Gr. 0,4173 di sostanza $\sqrt{\frac{748,4}{23^o}}$ diedero cmc. 40,2 di N, $\sqrt{\frac{760}{0^o}}$ cmc. 36,49.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato				calcolato
C	77,16 — 77,92 — 77,73			C	76,69
H	6,97 — 7,10 — 7,27			H	6,76
N	— — — — 10,98			N	10,52

Questi risultati si allontanano di molto da quelli richiesti pel diamidotimolato di benzoile, che su cento parti contiene:

C	71,82
H	7,04
N	9,15

— L'amidobenzamidotimol riscaldato a pressione ordinaria con acido cloridrico, sia acquoso che alcoolico, non subisce alcuna modifizione, come pure inalterato lo lascia l'ebollizione con acido solforico al 20 %.

Il cloridrato di questo benzenilcomposto sciolto in acido cloridrico fumante e trattato con una soluzione di cloruro di platino dà un precipitato giallo di cloroplatinato d' amidobenzamidotimol. Questo derivato è stato preparato sciogliendo il cloridrato del benzamidocomposto in alcool e precipitando la soluzione con cloruro di platino anch'esso sciolto in alcool; il precipitato ricristallizzato dall' alcool mi ha fornito degli aghetti gialli che a 215° si decompongono.

All'analisi diedero i seguenti risultati:

gr. 0,3252 di sostanza diedero gr. 0,0633 di Pt.

Vale a dire su cento parti:

	trovato	calcolato $(C_{17} H_{18} N_2 O_2 2H Cl)^2 . Pt Cl_4$
Pt.	19,46	19,09

Benzoilamidobenzamidotimol: $C_6H \begin{cases} CH_3 & (1) \\ N & (2) \\ \quad \searrow C\text{-}C_6H_5 & \\ O \nearrow & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NHCOC_6H_5 & (6) \end{cases}$

Sciolti gr. 6 di amidobenzamidotimol nella benzina 80-85°, si aggiunsero gr. 3,5 di cloruro di benzoile. — La reazione è cominciata tosto elevandosi la temperatura e separandosi una sostanza bianca cristallina; essa reazione si completò riscaldando per un'ora, a bagno ad olio a 100-110° usando un apparecchio a riflusso. — Il prodotto della reazione, separato dalla benzina, è stato lavato con acqua alcalinizzata; raccoltolo indi su filtro venne cristallizzato un paio di volte dall'alcool 97°, nel quale è poco solubile, e da cui si separa lentamente in aghetti leggerissimi, voluminosi, bianchi, setacei fusibili 174-175°.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

gr. 0,3581 di sostanza diedero gr. 1,0302 di CO_2 e gr. 0,2002 di H_2O;

gr. 0,3822 di sostanza $\sqrt{\frac{750,5}{20,°8}}$ diedero cmc. 24,2 di N, $\sqrt{\frac{760}{0°}}$ cmc. 22,2;

vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
C	78,45	77,84
H	6,21	5,94
N	7,29	7,56

Il benzoilamidobenzamidotimol, trattato con acido cloridrico ac-

quoso o alcoolico, o con acido solforico al 20 %, si è comportato come il precedente composto.

Ho cercato di confermare la formola costituzionale del dinitrotimol, facendo reagire sul corrispondente amidoderivato l'anidride acetica nell'intento di avere un etenilcomposto:

CH_3

$\overset{CH_3CO}{H}N$ — N — $C\,CH_3$ — O

C_3H_7

Ho già quasi terminate le ricerche, e, per prenderne nota, sin da ora descrivo il:

$$\textit{Dinitrotimolato d'acetile:}\quad C_6H\left\{\begin{array}{ll} CH_3 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ OCOCH_3 & (3)\\ C_3H_7 & (4)\\ NO_2 & (6)\end{array}\right.$$

Esso si prepara riscaldando per alcune ore in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere, gr. 10 di dinitrotimol e gr. 6 di cloruro d' acetile. — Il prodotto della reazione, separato dall'eccesso di cloruro d'acetile, si lava con acqua debolmente alcalinizzata con carbonato sodico. — Si purifica cristallizzandolo un paio di volte dall'alcool ordinario, dal quale si separa sotto forma di pagliette prismatiche splendenti e di un bianco che trae leggermente al giallo-cedrico, fus. a 85°. — Sono solubili nell' etere di petrolio, nel cloroformio e nell' etere; da questi solventi si separano quasi bianche.

All'analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,273 di sostanza diedero $\sqrt{\frac{743,83}{16^\circ}}$ cmc. 23, 4 di N,

$\sqrt{\frac{760}{0^\circ}}$ cmc. 21,63;

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
N	9,95	9,93

2°. Derivati del cimene.

Dinitrocimene: $C_6H_2 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (6) \end{cases}$

È stato da me detto in questa Gazz. Chim., t. XIX, p. 162 che il dinitroamidocimene

CH_3 (1), NO_2 (2), NO_2 (6), NH_2 (5), C_3H_7 (4)

trattato con alcool contenente nitrito d' etile, dà un prodotto difficilmente volatile col vapor d' acqua, che si rapprende dopo un certo tempo in cristalli gialli fus. 54°.

Questo composto all'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,3601 di sostanza diedero gr. 0,7119 di CO_2 e gr. 0,1859 di H_2O;

gr. 0,3813 di sostanza diedero a $\sqrt{\frac{746,24}{23,°5}}$ cmc. 43 di N, $\sqrt{\frac{760}{0^0}}$ cmc. 38,87;

vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
C	53,91	53,57
H	5,72	5,35
N	12,80	12,59

Kraut (1) facendo agire l' acido nitrico sul cimene ha ottennto un dinitrocimene fus. 54°. Che questo dinitroderivato di Kraut sia identico a quello da me ottenuto viene confermato oltre che dalle proprietà fisiche, dal suo modo di preparazione, giacchè dalle recenti ricerche di Errera (2) risulta che nitrando l'acido cimensolfonico si forma acido nitrocimensolfonico:

CH_3

NO_2 SO_3H

C_3H_7

e perciò è da ammettersi che nitrando il cimene si formi prima un nitrocimene della formola:

CH_3

NO_2

C_3H_7

il quale per l'azione successiva dell'acido nitrico dà il dinitrocomposto:

CH_3

NO_2 NO_2

C_3H_7

Fileti e Crosa (Gazz. chim. t. 18, pag. 490) per l'azione dell'acido nitrico fumante sul bromocimene dalla canfora hanno ottenuto due dinitrobromocimeni, l' uno liquido, e l'altro solido, fus. 95° e preparato già da Gerichten.

(1) Ann. 92,70.

(2) Gazz. chim. t. XIX, pag. 533.

Questi due dinitrobromocimeni considerandoli come derivanti dall'azione successiva dell'acido nitrico sul mouonitrobro mocimene

CH_3
Br
NO_2
C_3H_7

non possono avere che le due formole qui esposte:

CH_3
Br
NO_2 NO_2
C_3H_7

CH_3
NO_2 Br
NO_2
C_3H_7

Ora il dinitrobromocimene fus. 95° non viene intaccato per una prolungata ebollizione dall' idrato sodico di densità 1,15, e perciò ha probabilmente la formola:

CH_3
Br
NO_2 NO_2
C_3H_7

mentre quello liquido, trattato nelle stesse condizioni, vi si scioglie lentamente con sviluppo di ammoniaca e con formazione di un acido di color rosso che descriverò fra breve.

Questo dinitrobromocimene liquido avrà perciò la formola:

CH_3
NO_2 Br
NO_2 C_3H_7

Ritornerò fra poco su questo argomento.

Non posso chiudere questo lavoro senza ringraziare il mio assistente A. Leonardi per l'opera solerte prestatami.

Istituto di Chimica—Università di Parma—Gennaio 1890.

Nitrificazione e denitrificazione nella terra vegetale;

Ricerche del Dott. TEODORO LEONE.

In una mia precedente memoria sopra alcune trasformazioni che avvengono nelle acque per lo sviluppo dei batteri (1) viene nettamente dimostrato come tanto la nitrificazione che la denitrificazione fenomeni che a vicenda, per mezzo di germi viventi, si alternano nelle acque, dipendano dalle condizioni delle sostanze nutritive in esse contenute.

Aggiungendo ad un'acqua della gelatina nutritiva od altre sostanze proteiche adatte per il rapido sviluppo dei germi, si hanno le condizioni opportune per la denitrificazione. — Avviene allora per lo sviluppo dei germi, una rapida ossidazione delle sostanze organiche; in questa ossidazione, che si compie anche a spese dell'ossigeno dei nitrati (2), si forma ammoniaca, ed i nitrati si riducono.

Si hanno invece le condizioni opportune per la nitrificazione quando nel mezzo nel quale si sviluppano i germi, è cessata la formazione dei prodotti ammoniacali, quando cioè è da ammettere che siano esaurite le sostanze azotate decomponibili ed assimila-

(1) Rendiconti della R. Accademia Lincei vol. III., 1° sem. 1887, pag. 37 e Gazzetta Chimica 1887, p. 505.

(2) Rendiconti della R. Accademia 1889, p. 171 e Gazzetta Chimica V. p. 504.

bili e di sostanze azotate assimilabili non restino che i soli pro dotti ammoniacali formatisi nel primo periodo.

Io non istarò qui ad insistere su questi fatti altre volte sufficientemente dimostrati, mi basta soltanto averli accennato essendo che è in seguito alla considerazione di questi fatti che io ho voluto vedere se la nitrificazione che d' ordinario si compie nella terra vegetale (qualora dipendesse dalle dette condizioni) venisse disturbata dalla ordinaria concimazione del terreno in modo analogo a quello che abbiamo osservato nelle acque, quando esse vengono inquinate con sostanze organiche. Se nella terra vegetale i fenomeni di nitrificazione e denitrificazione venissero determinati da siffatte condizioni, l'aggiunzione del concime fresco in una terra vegetale dovrebbe far sospendere la nitrificazione che d' ordinario in essa si compie non solo, ma dovrebbe altresì promuovere la riduzione dei nitrati in essa preesistenti e la nitrificazione non dovrebbe essere ristabilita se non dopo che, esaurite le sostanze proteiche decomponibili, i prodotti ammoniacali avessero raggiunto il loro massimo.

Le mie ricerche fatte in proposito dimostrano come effettivamente, regolati dalla ordinaria concimazione, i fenomeni di nitrificazione e denitrificazione nella terra vegetale si alternino ed in modo analogo a quello che abbiamo osservato nelle acque inquinate con sostanze organiche.

La terra vegetale che servì per queste ricerche fu presa da un giardino rigoglioso alla profondità di circa 10-15 centimetri.

Questa terra non conteneva tracce di ammoniaca, conteneva invece quantità apprezzabili di acido nitroso, abbondante quantità di acido nitrico. Essa quindi trovavasi nell'ultimo periodo della nitrificazione; scomparsa cioè l'ammoniaca, rimaneva ancora dell'acido nitroso da trasformarsi in acido nitrico.

La quantità di acido nitrico ($Az_2 O_5$) determinata col metodo di Schulze-Tiemann, fu trovata uguale a 250 mgr. per Chilogr.

Circa 10 Chilogr. di questa terra vennero messi in un recipiente cilindrico nel quale l'aria poteva penetrare liberamente.

Altri circa 10 Chilogr. della medesima terra venne mescolata con circa 300 gr. di concime fresco (escrementi di pollo) e messa in altro cilindro simile al primo.

Le ricerche fatte nei giorni successivi sulla terra del primo re-

cipiente (non mescolata al concime) provarono che la nitrificazione procedette sino alla completa ossidazione dell' acido nitroso preesistente. — Dopo questa totale ossidazione dell' acido nitroso la quantità di acido nitrico ($Az_2 O_5$) era salita a 282 mgr. per Chilogramma.

Al contrario le ricerche fatte sulla terra dell' altro recipiente, (mescolata al concime) provarono che la nitrificazione si arrestò non solo, ma che la quantità originaria di acido nitrico decrebbe sino alla sua completa scomparsa. — Dopo due giorni, invece di 250 mgr. per Chilogr. fu trovata uguale a 230 mgr., dopo quattro giorni uguale a 190 mgr. etc. etc.

Durante questa scomparizione di acido nitrico si formava acido nitroso, ma nei giorni successivi anche quest'ultimo veniva ridotto, sicchè dopo circa 15 giorni non si rinvennero più tracce nè di acido nitrico nè di acido nitroso.

La quantità di ammoniaca invece andò aumentandosi; al 29° giorno essa raggiunse il massimo e rimase costante per 5-6 giorni.

Al 35° giorno però fu notato che si era ristabilita la nitrificazione; ricomparve l'acido nitroso e l' ammoniaca incominciò a decrescere.—La formazione dell'acido nitroso a spese dell'ammoniaca continuò nei giorni successivi, nei quali subentrò anche la trasformazione dell'acido nitroso in acido nitrico. Dopo circa tre mesi l'ammoniaca e l' acido nitroso erano del tutto scomparsi e nella terra non si riscontrava che il solo acido nitrico.

Risulta dalle esperienze fatte che la concimazione sospende nella terra vegetale la nitrificazione che d' ordinario in essa si compie non solo, ma vi promuove anche la riduzione dei nitriti e dei nitrati in essa preesistenti.—In questo primo periodo si forma ammoniaca. Più tardi si ristabilisce la nitrificazione e precisamente si ristabilisce dopo che è terminata la formazione dei prodotti ammoniacali.

In seguito alla concimazione quindi i nitrati ed i nitriti vengono prima distrutti e poi riprodotti.

Si ottiene una completa distruzione dei nitrati e dei nitriti in seguito ad una forte concimazione.

La denitrificazione invece non arriva a distruggere tutta la quantità dei nitrati e dei nitriti quando il concime non fu aggiunto in quantità sufficiente.

Palermo, dicembre 1889.

Ancora sulla pubblicazione dei dott. L. De Blasi e G. Russo Travali " Ricerche sul potere riduttore dei microrganismi " Osservazioni del dott. T. LEONE.

In uno dei precedenti fascicoli della Gazzetta Chimica (1) io aveva fatto, alla pubblicazione dei Dottori L. De Blasi e G. Russo Travali " Ricerche sul potere riduttore dei microrganismi ", le seguenti due osservazioni:

1° Il fatto sostenuto dagli autori, che nella decomposizione della gelatina nutritiva per mezzo dei germi si formi, nel primo periodo delle trasformazioni, acido nitrico od acido nitroso, non può avere alcun fondamento. — Tali prodotti che rinvenivano gli autori, nelle condizioni nelle quali disponevano le loro ricerche, erano da attribuirsi al nitrato originario (contenuto come impurezza nell'ittiocolla) ed alla sua successiva riduzione.

2° La ossidazione, nelle acque, dell'ammoniaca in acido nitroso e nitrico non è un fatto chimico come hanno assunto gli autori, ma è un fatto puramente biologico.

Nel penultimo fascicolo della Gazzetta Chimica (2) gli autori rispondono alle mie osservazioni:

In ordine alla prima riconoscono, in seguito a nuove ricerche fatte, che dalla decomposizione delle sostanze organiche per lo sviluppo dei germi, non si forma acido nitrico e che l'acido nitrico o nitroso da loro trovato proveniva dall'acido nitrico contenuto come impurezza nell'ittiocolla.

Relativamente alla seconda osservazione insistono nel ritenere che la ossidazione dell'ammoniaca in acido ritroso e nitrico *non sia da considerarsi come un fenomeno biologico*. — È da notare che gli autori, sperimentando con acqua di fonte e qualche

(1) Gazzetta Chimica V. XIX, p. 504.
(2) Gazzetta Chimica V. XX, p. 18.

goccia di gelatina nutritiva, non hanno ancora ottenuto la nitrificazione!

Chimico o biologico, il fenomeno della nitrificazione, era desiderabile che gli autori avessero per primo raggiunto le condizioni per ottenerlo. — Non avendo gli autori raggiunto ancora queste condizioni e non avendo avuto quindi occasione di osservare la nitrificazione dell' ammoniaca in un liquido di cultura questa loro ipotesi (di considerare la nitrificazione nelle acque come un fatto chimico) è da ritenersi come una loro semplice opinione.

Di fronte a tale opinione ci stanno i fatti osservati ed io, per i risultati avuti sperimentando con acque sterilizzate e non sterilizzate e sterilizzando durante il processo della nitrificazione, posso assicurare, senza tema di errare, che la trasformazione, nelle acque, dell'ammoniaca in acido nitroso e nitrico è un fenomeno puramente biologico.

Sebbene io non abbia classificato i germi che hanno questa proprietà di vivere a spese dell' ammoniaca, pure posso asserire che tali germi esistono costantemente nelle acque potabili e che la loro attività nitrificante si spiega sempre ed in quelle *condizioni* che io ho avuto varie volte occasione di descrivere (1).

Debbo infine far notare agli autori che intorno alla proprietà che hanno i nitrati di ridursi per il rapido sviluppo dei germi, io non ho fatto mai objezione. Non occorre che mi ricordino in proposito i lavori di Frankland e di Warington, tanto più che questo fatto è stato da me stesso dimostrato con la mia pubblicazione del 1886 e prima che esso venisse affermato con gli stessi lavori del Frankland e del Warington (1888). Nella mia memoria, comunicata nel 1886 alla R. Accademia dei Lincei (2) a pag. 41 si legge: " La "presenza (nell'acqua) di queste gocce di gelatina nutritiva fece ar-" restare la nitrificazione non solo, ma anche i prodotti nitrosi o " nitrici, dopo 3-4 giorni, scomparvero. Aggiungendo altre gocce di " gelatina la nitrificazione non ebbe più luogo non solo, ma aggiun-" gendo contemporaneamente del nitrato potassico, questo, dopo un

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei I sem. 87, p. 37. Gazz. Chim. 1887. p. 505, 1889, p. 504.

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1887, I sem., p. 37.

" pajo di giorni veniva ridotto. Da questa riduzione formavasi acido
" nitroso il quale, nei giorni successivi, veniva ulteriormente trasfor-
" mato etc. . . . . , ...
" . . . .

" Risulta adunque da queste esperienze che quando i micror-
" ganismi vivono in un mezzo ove c'è della sostanza organica, adatta
" per il loro rapido sviluppo non avviene affatto nitrificazione, anzi
" se in quelle condizioni si aggiungono dei nitrati, questi vengono
" ridotti in nitriti, i quali alla loro volta vengono ulteriormente
" trasformati. "

Il fatto che i nitrati, per il rapido sviluppo dei germi, si riducono non indica però che i germi siano sforniti della proprietà ossidante. — Anzi in quel medesimo istante in cui i nitrati si riducono ha luogo la *ossidazione delle sostanze organiche. L' acido carbonico e l'ammoniaca*, che allora si formano, sono due prodotti che dimostrano che i germi in quel medesimo istante ossidano le sostanze proteiche. La riduzione dei nitrati quindi è un fatto subordinato; essa ha luogo perchè in quel momento avviene una rapida ossidazione per la quale l'ossigeno che occorre viene fornito anche dai nitrati quali sostanze facilmente riducibili.

Palermo, gennaio 1890.

Derivati del difenildietilene;
per O. REBUFFAT.

Nella Gazzetta Chimica, t. XV pag. 105, (1885) pubblicai, alcuni anni fa, una breve notizia sulla sintesi dell'acido cinnamenilfenilacrilico e del difenildietilene. Di quest'ultima sostanza diedi allora solo un breve cenno: avendone preparato dipoi una maggior quantità ho potuto con più precisione stabilirne i caratteri.

Il difenildietilene cristallizza (dall' alcool) in magnifiche laminette madre-perlacee, incolore. Fonde a 147-148^0 e distilla inalterato verso i 250^0. È poco solubile nell' etere, più solubile nel solfuro di carbonio e molto nell'alcool.

Si prepara distillando l'acido cinnamenilfenilacrilico in una stortina di vetro difficilmente fusibile:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5)COOH = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 + CO_2$$

Non si ha però che un mediocre rendimento: il distillato è una massa molle formata dalle laminette del difenildietilene e da un liquido denso, di color ambraceo e di un odore grato che ricorda quello dell'aldeide cinnamica.

Si possono separare alla meglio le due sostanze trattando la massa con etere, ove il difenildietilene è poco solubile.

Il liquido denso che si ha come residuo dell' etere distilla fra 245 e 250°; esso contiene ancora notevoli quantità di difenildietilene, come si può dimostrare trattandolo in soluzione eterea con un eccesso di bromo.

Si ha così un abbondante deposito di tetrabromodifenildietilene (vedi in seguito): ciò che rimane sciolto nell'etere, eliminato l'eccesso di bromo, presentasi come una massa molle di color bruno. Questa non combinasi al bisolfito, nè è volatile col vapor d'acqua.

La produzione di questa sostanza oleosa non può attribuirsi ad impurezze contenute nell'acido distillato, poichè essa formasi ugualmente impiegando l'acido purissimo, cristallizzato dalla benzina.

Data la struttura del difenildietilene, lo studio dei suoi derivati offre molto interesse; io ne ho intrapreso da qualche tempo lo studio e, come primo saggio, descrivo qui appresso alcuni derivati bromurati.

Tetrabromodifenildietilene — Trattando una soluzione eterea di idrocarburo con una soluzione eterea di bromo (in eccesso) precipita questa sostanza, che, raccolta su filtro, si purifica lavandola con etere.—È in scagliette bianche stabili alla luce ed all' aria anche dopo molti anni; scaldata in tubicini capillari fonde a 230° dopo essersi fortemente annerita.

Determinando il bromo col metodo di Carius si ottenne:

Sostanza gr. 0,2679 — Ag Br gr. 0,3625 + Ag gr. 0,0097

quindi Br °/o 60,09

mentre per C_6H_5—CHBr—CHBr—CHBr—CHBr—C_6H_5

$= C_{16}H_{14}Br_4$

Si calcola: Br °/₀ 60,8

Bibromodifenildietilene — Se ad una soluzione eterea, concentrata di idrocarburo si aggiunge solo la quantità di Br calcolata per due atomi, e se si ha cura di tenere la soluzione fredda durante la bromurazione, si ottiene una soluzione scolorata, dalla quale dopo una decina di ore si depositano dei cristalli incolori, aghiformi, aggruppati in ciuffetti.

Distillando l'etere si ottengono altre porzioni della stessa sostanza.—Questa è facilmente solubile nei diversi solventi, conservata a lungo imbrunisce, scaldata in tubicini capillari, fonde a 147-148°, decomponendosi ove non sia perfettamente pura.

La determinazione di Br secondo Carius ha dato:

Sostanza gr. 0,202 — Ag Br gr. 0,196 + Ag gr. 0,006

o quindi Br °/₀ 43,4

Sostanza gr. 0,200 — Ag Br gr. 0,202 + Ag gr. 0,002

e quindi Br °/₀ 43,7

mentre per $C_{16}H_{14}Br_2$ si ha Br °/₀ 43,7 e per $C_{16}H_{12}Br_2$: Br °/₀ 43,9.

La natura di essa è però determinata dal fatto che essa può addizionare altri due atomi di Br per dare il tetrabromoderivato. — In quanto al posto dei due atomi di Br nella molecola, sia che il bromo sciolga l'uno o l'altro doppio legame non può ottenersi che un solo derivato:

C_6H_5—CHBr—CHBr—CH=CH—C_6H_5

astrazioni fatte da isomerie nello spazio.

È notevole poi come l' addizione di altri due atomi di Br non avvenga coll' istessa facilità che per i due primi. Ed in vero la formazione del tetrabromoderivato avviene facilmente o in presenza di un eccesso di Br o se si opera in estate ad una tempe-

ratura attorno ai 25° e ciò sia partendo dall' idrocarburo che dal bibromoderivato. D' inverno però se si adopera la quantità di Br calcolata giusto per 4 atomi bisogna scaldare il liquido sin verso 30° perchè la formazione del tetrabromoderivato avvenga.

La stessa differenza può rendersi ancora più sensibile sciogliendo l'idrocarburo nel CS_2 e bromurandolo con una soluzione titolata di Br nello stesso solvente.

Aggiungendo lentamente la soluzione di Br questo viene assorbito rapidamente sino a che la quantità aggiunta sia di 2 atomi per una molecola di idrocarburo.

Versando altra soluzione il Br non vien assorbito che molto lentamente e se si porta la quantità di Br a quattro atomi, il liquido non si scolora che dopo 4 o 5 ore.

Dal liquido così scolorato si deposita contemporaneamente una certa quantità di difenildietilene.

Distillando poi il solfuro di carbonio si ottiene dapprima una sostanza pf. 195° e poi del bibromodifenildietilene.

La sostanza pf. 195° si forma in tenue quantità: ricristallizzata dal CS_2 forma dei bellissimi prismetti di 2 a 3 mm. di lunghezza che fondono a 198° dopo essersi rammolliti a 190°. La scarsezza del materiale non mi ha permesso una completa purificazione.

La determinazione di Br ha dato:

Sost. gr. 0,1095 — AgBr 0,1325 + Ag 0,005

Br % 54,8

Questo risultato è molto più confacente ad un tetra — che ad un bibromo—derivato impuro, ma non può tal quale aver più valore che un'indice.

Spero del resto di poter fra breve comunicare gli ulteriori risultati di questo mio studio.

Napoli, gennaio 1890.

Sulla reazione di Perkin;

di O. REBUFFAT.

Si ammette generalmente, dopo le esperienze di Fittig sulla sintesi dell' acido fenilossipivalinico (1) che l' unione del sale sodico all' aldeide avvenga con formazione di un ossidrile, il quale in via secondaria o vien eliminato sotto forma di acqua con formazione di un doppio legame oppure vien acetilizzato. E nel suo recente libro: die synthetischen Darstellungsmethoden etc. l' Elbs esponendo tale teoria aggiunge a mo' di commento: L' anidride acetica non prende parte nella sintesi.

Ora già da alcuni anni io ho in corso delle esperienze sull'andamento della reazione fra l' aldeide cinnamica ed il fenilacetato sodico, le quali dimostrano del tutto infondata una tale opinione.

Sarebbe stato mio desiderio di publicare tali esperienze complete; ma il fatto che il lavoro al quale esse si riattaccano (Sintesi dell' acido fenilcinnamenilacrilico e del difenildietilene (2) è a molti sfuggito, sicchè non ne fanno cenno nè il Beilstein nel suo trattato, nè l' Elbs nel libro sopra detto, mi spinge a non tardare dippiù onde evitare che altri involontariamente invada il campo delle mie ricerche.

Le mie esperienze non sono molte, ma sibbene a mio parere decisive; eccole:

1ª Esp.—Gr. 60 di fenilacetato sodico secco e polverato, gr. 80 di aldeide cinnamica e gr. 200 di anidride acetica. Si versò dapprima l' aldeide nell' anidride, indi il sale sodico nella mescolanza e si scaldò blandamente per far sciogliere il sale; si scaldò poi più fortemente sino a portare la mescolanza all' ebollizione e si versò subito dopo il tutto in acqua fredda.

La mescolanza si sciolse parzialmente, rimanendo indisciolta una

(1) Ann. 216, 115; 227, 61.

(2) Gazz. Chim. XV, 105.

sostanza oleosa. Si decantò la parte acquosa e si lavò ripetutamente la sostanza oleosa dapprima con acqua tiepida, indi con acqua fredda, sino a che divenne solida.

Il prodotto così ottenuto si cristallizzò dall' alcool nel quale è molto solubile. Si ebbero così delle magnifiche laminette incolore con splendore madreperlaceo e p.f. 84-85°, che all'analisi diedero:

Sost. gr. 0,200	CO_2 gr. 0,4862	H_2O gr. 0,1114
	C °/₀ 66,3	H 6,18

Questi dati corrispondono a quelli del biacetato di cinnamilidene $C_6H_5—CH=CH—CH\ (OC_2H_3O)_2 = C_{13}H_{14}O_4$ pel quale si calcola:

C 66,66 H 5,98

Tutti i caratteri della sostanza corrispondono a tale costituzione. Distillata con vapor d'acqua essa si decompone in aldeide cinnamica ed acido acetico e lo stesso fa con le soluzioni bollenti dei carbonati alcalini. Assorbe due atomi di bromo dando un composto pochissimo stabile, il quale però distillato con vapor d'acqua dà la fenil-β-bromacroleina di Zincke ed Hagen pf. 72-73° (1). Conservata per più mesi in una boccia non ermeticamente chiusa finisce col trasformarsi in un liquido sciropposo giallognolo che odora di aldeide cinnamica e di acido acetico.

Le acque acide, dalle quali si è separato il diacetato di cinnamilidene, contengono tutto l' acido fenilacetico impiegato che può estrarsi integralmente per mezzo dell'etere.

Da questa prima esperienza resta quindi perfettamente dimostrato che l' aldeide combinasi dapprima all' anidride acetica e che è il diacetato formatosi che entra poi in reazione col sale sodico (2).

(1) Ber. 17, 1815.

(2) Il Prof. Oglialoro (Gazz, Chim. XV, pag. 515), per spiegare la facilità colla quale la paraldeide entra in reazione nella sintesi dell' acido metilatropico, disse già che potesse pur supporsi che la paraldeide reagendo con l'anidride acetica formasse del biacetato di etilidene.

Recentemente lo stesso (Rendiconti Accademia delle scienze di Napoli Ser 2ª,

Come avviene poi la reazione fra il derivato aldeidico ed il sale sodico?

Il risultato finale consiste nella unione delle due molecole con eliminazione di una o due molecole di acido acetico, ma i successivi cambiamenti che conducono in ultimo a tal risultato ci sono sinora sconosciuti.

Chiunque ha eseguito delle sintesi col metodo di Perkin sa bene che mescolando i tre ingredienti si ha solidificazione della massa con elevazione di temperatura. A questa prima reazione il sale sodico prende poca o nessuna parte; poichè scaldando blandamente la miscela, essa ritorna in parte fluida e vi si scorge dentro il sale sodico colla sua forma primitiva. Tale prima reazione ci indica piuttosto la combinazione dell'aldeide all'anidride acetica. Scaldando di poi la mescolanza sino alla completa dissoluzione del sale sodico e lasciando il liquido a raffreddarsi lentamente, sia dopo alcuni minuti che dopo alcune ore di scaldamento, esso nella gran maggioranza dei casi si rapprende in una massa cristallina raggiata di aspetto caratteristico. Questa massa è imbevuta dall' anidride acetica impiegata in eccesso, la quale tiene in soluzione sia l'aldeide non combinata, sia dei prodotti della reazione.

Io ho pensato che la determinazione del sodio nella parte cristallina del prodotto, fatta in diversi stadii della reazione, potesse offrirmi qualche lume sullo svolgimento di questa. Ecco le mie esperienze:

Esp. 2ª—Sale gr. 15, aldeide gr. 20, anidride gr. 50.—Dopo la completa soluzione del sale si scaldò a ricadere ancora per pochi minuti e poi si lasciò solidificare la massa. Una porzione di questa trattata con acqua diede al solito del diacetato di cinuamilidene; l'altra porzione fu lavata rapidamente con etere anidro, spremuta fortemente fra carta ed analizzata.

gr. 0,3842 di sost. diedero gr. 0,1876 di $SO_4 Na_2$

donde Na °/₀ 15,7.

Esp. 3ª—Sale gr. 30, aldeide gr. 40, anidride gr. 100. Si scaldò

Vol. 3°, pag. 256) ha fatto noto come nella reazione fra l' aldeide salicilica e l'idrocinnamato sodico, pur non avvenendo la condensazione, si ottenga in abbondanza il biacetato dell'aldeide.

a ricadere per 1 $^1/_2$ ora. I tre quarti del prodotto si versarono in acqua fredda e se ne ebbe del diacetato di cinnamilidene, un poco di acido cinnamenilacrilico e dell'acido fenilacetico. L'altro quarto del prodotto, dopo solidificato, fu lavato bene con etere anidro, asciugato fra carta ed analizzato.

gr. 0,2721 di sostanza diedero gr. 0,154 di SO_4Na_2

donde Na °/₀ 18,8.

gr. 0,4291 di sost. diedero gr. 0,2456 di SO_4Na_2

donde Na °/₀ 18,5.

Esp. 4ª — Quantità come sopra. Si scaldò per 8 ore a ricadere. Una porzione della massa solidificata venne lavata bene con etere anidro o spremuta fra carta. Essa era in lunghi aghi bianchi, setacei, odorava fortemente di anidride acetica e messa nell' acqua decomponevasi lasciando separare dell'acido cinnamenilfenilacrilico.

All'analisi diede :

Sost. gr. 0,3658—SO_4Na_2 gr. 0,1298—Na °/₀ 10,8
„ „ 0,4363—SO_4Na_2 gr. 0,1458—Na °/₀ 10,8

Altra preparazione :

Sost. gr. 0,4606—SO_4Na_2 gr. 0,1510—Na °/₀ 10,61.

Il resto del prodotto della reazione trattato con acqua diede dell'acido cinnamenilfenilacrilico, del difenildietilene, una sostanza resinosa ed un poco di acido benzoico.

Per interpretare i risultati di queste esperienze abbiamo due punti fissi: da una parte il °/₀ in Na del fenilacetato sodico è di 14,5 e perciò molto vicino al 15,7 trovato dopo pochi minuti di reazione; dall'altra il fatto che la sostanza con 10,8 °/₀ di sodio dà, coll'acqua dell'acido cinnamenilfenilacrilico.

Il sale di Na di questo acido richiede Na °/₀ 8-9; o per una combinazione di una molecola di questo sale con una di anidride acetica ed una di acetato sodico, in totale $C_{23}H_{22}O_7Na_2$, si calcola: Na 10,08 °/₀.

La presenza di acetato sodico nel prodotto della reazione è una conseguenza della produzione di acido acetico nella reazione fra il biacetato dell'aldeide ed il sale sodico:

$$\begin{aligned} & X-CH\ (OC_2H_3O)_2 + CH_2X-COO\,Na \\ = & X-CH\ (C_2H_3O)-CH\,X-COOH + C_2H_3O_2Na \\ = & X-CH{=}CX-COOH+C_2H_3O_2Na + C_2H_4O_2. \end{aligned}$$

La formazione dell'acetato sodico pare del resto anche confermata dall' elevato °/₀ in Na (18,5) trovato dopo 1 $^1/_2$ ora di reazione.

È chiaro inoltre come debba avvenire una divisione della base dapprima fra l' acido impiegato e l' acido acetico che si forma ed in ultimo fra l'acido acetico ed il nuovo acido.

Per potere portare a compimento le mie ricerche mi resta adesso a determinare la composizione quantitativa ed i caratteri delle varie sostanze disopra esaminate riguardo al loro °/₀ in Na. Seguendo così passo a passo lo svolgersi della reazione spero di poter rischiarare in tutto o in parte l'intimo meccanismo di questo interessantissimo metodo di sintesi.

Napoli, gennaio 1890.

Sintesi dell'acido benzilcinnamico;
Nota di A. OGLIALORO.

Come si trova annunziato nella mia memoria sulla sintesi dell' acido ossifenilcinnamico, sono oramai parecchi anni, avevo incominciato lo studio dell'azione delle diverse aldeidi sull'acido idrocinnamico, sempre in presenza di un eccesso di anidride acetica. D'allora da me o da qualcuno dei miei assistenti sono state fatte molte esperienze; ma non ho creduto comunicarne i risultati, perchè mai mi sono sembrati molto soddisfacenti; e se oggi pubblico questa breve nota, è solo perchè ho intenzione di lasciare la con-

tinuazione di tale lavoro alle persone addette a questo Istituto.

Mi sembra oramai assodato che il comportamento dell'acido fenilpropionico sia alquanto diverso da quello dell'acido fenilacetico: infatti mentre con quest'ultimo e le aldeidi benzoica, anisica, salicilica e trietilica (paraldeide) ho ottenuto gli acidi fenilcinnamico, paraossimetilfenilcinnamico, acetilfenilortocumarico e metilatropico, con il primo, cimentato nelle stesse condizioni, la sola aldeide benzoica ha reagito in modo simile, dando un acido benzilcinnamico, l'aldeide anisica ha dato l'acido paraossimetilfenilacrilico di Perkin $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{CH:CH.COOH}$ fusibile a 169-170°; l'aldeide salicilica il prodotto dell'addizione coll'anidride acetica $C_6H_4\langle^{OH}_{CH(OC_2H_3O)_2}$ fusibile a 103-104°; ma nè l'una nè l'altra sembra abbiano reagito coll'acido idrocinnamico o nemmeno la paraldeide.

Acido benzilcinnamico.— Fu ottenuto riscaldandolo in apparecchio a ricadere sia 6 ore a 160° sia per parecchi giorni a bagno d'acqua salata quantità equimolecolari di idrocinnamato sodico secco e di aldeide benzoica con eccesso di anidride acetica. Nella reazione buona parte dell'aldeide e dell'acido fenilpropionico restano inalterati, ma è facile eliminare la prima, come ho già detto in altre note, per mezzo dell'etere, e per togliere il secondo mi sono giovato della sua maggiore solubilità nell'acqua calda, nella quale è poco solubile il nuovo acido benzilcinnamico. Questo acido può farsi cristallizzare dall'alcool a 96° bollente ed allora si presenta in belli aghi colorati un poco in giallo; ma se si fa bollire con etere di petrolio e si filtra a caldo, e la parte rimasta indisciolta si cristallizza dall'alcool assoluto bollente, allora si presenta perfettamente bianco e si fonde a 158°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,145 di sostanza fornirono gr. 0,427 di CO_2 e gr. 0,080 di H_2O.

II. gr. 0,1635 di sostanza diedero gr. 0,485 di CO_2 e gr. 0,089 di H_2O.

III. gr. 0,2088 di sostanza diedero gr. 0,6159 di CO_2 e gr. 0,1204 di H_2O.

IV. gr. 0,2131 di sostanza fornirono gr. 0,6322 di CO_2 e gr. 0,1170 di H_2O.

E calcolando por 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	80,31	80,90	80,44	80,90
Idrogeno	6,13	6,05	6,40	6,01

La teoria per la formola $C_{16}H_{14}O_2$ vuole:

Carbonio	80,67
Idrogeno	5,88

Per un acido della cennata composizione preparato nel modo sopraindicato si possono ammettere le tre formolo seguenti:

$C_6H_5.CH_2.C.COOH$; $C_6H_5.C.CH_2.COOH$; $C_6H_5.CH.CH.COOH$

$\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \|$

$\quad\quad\quad CH + C_6H_5 \quad\quad\quad CH . C_6H_5 \quad\quad\quad\quad CH . C_6H_5$

delle quali la prima è la più probabile e perciò all'acido ho dato il nome di benzilcinnamico. Del resto farò continuare questo studio.

Napoli. Istituto Chimico dell'Università, Dicembre 1889.

Sopra gli eteri ossimmidosuccinici;

di A. PIUTTI.

MEMORIA I.

La teoria prevede l' esistenza di tre eteri ossimmidosuccinici monoalcoolici:

I.	II.	III.
$COOC^2H^5$	$COOC^2H^5$	$COOC^2H^5$
|	|	|
$C{=}NOH$	CH^2	$CH\diagdown$
|	|	| $\quad NOH$
CH^2	$C{=}NOH$	$CH\diagup$
|	|	|
$COOH$	$COOH$	$COOH$
α	β	γ

Il I di questi (etere α, fus. 110°) venne preparato dall' Ebert (1) decomponendo con acqua l' etere dinitrososuccinilosuccinico, il II è ancora sconosciuto, il III (etere γ, fus. 54°,6—54°,8) fu ottenuto da me, trattando l' ossima dell' etere ossalacetico con etilato sodico (1 mol.), evaporando la soluzione alcoolica nel vuoto e scomponendola colla quantità calcolata di acido solforico (2).

Venni condotto ad ammettere per esclusione che l' etere preparato in tal modo abbia la indicata costituzione, non potendo esso avere la forma I perchè diverso dall' etere di Ebert, nè la II poichè avrebbe dovuto dare, nella riduzione e successiva amidazione, le *asparagine rotatorie* e non un' *asparagina inattiva* identica per ogni riguardo a quella che fornisce l' etere dell' Ebert.

Facendo astrazione da isomerie, per ora meno probabili, del gruppo ossimmidico l' ammissione che in questo etere γ, l' atomo di azoto sia concatenato a due atomi di carbonio, invece che ad uno solo, conduce alle due conseguenze:

(1) Liebig 's Ann. 229, p. 65.

(2) Gazz. Chim. Ital. XVIII, 457.

I. O che l' ossima dell' etere ossalacetico, da cui esso etere proviene, abbia l' azoto pure in tal modo concatenato e che perciò all' ossima invece della costituzione ammessa:

$$\begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

spetti quella simmetrica:

$$\begin{array}{ll} COOC^2H^5 & \\ | & \\ CH\diagdown & \\ | & NOH \\ CH\diagup & \\ | & \\ COOC^2H^5. & \end{array}$$

II. Oppure, che nel trattamento con etilato sodico avvenga, oltre che la eliminazione dell' etile, anche una trasposizione dell' azoto e dell' idrogeno, per cui dalla forma:

$$\begin{array}{l} | \\ C{=}NOH \\ | \\ CH^2 \\ | \end{array}$$

si passi alla forma:

$$\begin{array}{ll} | & \\ CH\diagdown & \\ | & NOH \\ CH\diagup & \\ | & \end{array}$$

Prima di procedere oltre nello studio dei derivati dell' etere da me rinvenuto, ho creduto necessario di risolvere questa questione, per più riguardi importante, e mi sembrò che il modo più semplice di farlo fosse quello di *confrontare il derivato etilico dell' etere di Ebert, la di cui costituzione è solidamente stabilita, col-*

l' ossima dell'etere ossalacetico. Questo derivato etilico venne già preparato dall' Ebert trattando il sale di argento dell' etere monoalcoolico con joduro di etile (1), ma il poco che egli ne disse non mi parve sufficiente a stabilire se il suo etere e l' ossima proveniente dall'etere ossalacetico siano identici o diversi fra loro.

Mi sono perciò accinto alla lunga e non facile preparazione di tale etere, avuto riguardo specialmente ai pochi mezzi di cui potevo disporre, e riferisco ora sui risultati ottenuti.

Preparazione dell' etere succinilosuccinico. -- gr. 500 di etere succinico boll. dai 215 ai 218° vennero trasformati in etere succinilosuccinico per porzioni di circa 70 gr. per volta mediante la quantità calcolata di etilato sodico polverato e privo di alcool. Il massimo rendimento (70 per %) si ottenne lasciando in digestione coll' etilato per diverse ore l' etere succinico sciolto nel doppio del suo peso di etere anidro, scaldando a bagno maria in apparecchio a riflusso per 3 o 4 giorni, distillando l' etere e versando il prodotto secco nella quantità calcolata di acido solforico diluito e freddo. L' etere succinilosuccinico grezzo , lavato con acqua, venne cristallizzato dall' alcool. Si ottennero così 240 gr. di etere puro fus. dai 126 ai 127°, cioè il 65.4 per % della quantità teorica. Il metodo coll' etilato sodico è raccomandabile poichè si evita con esso il pericolo della granulazione del sodio ed in un tempo assai più breve si ottiene una quantità di etere succinilosuccinico superiore a quella che si ricava col metodo di Herrmann (2).

Trasformazione dell' etere succinilosuccinico in etere dinitrososuccinilosuccinico. Questa trasformazione venne effettuata in più volte facendo passare il gaz nitroso secco tanto nella soluzione dell' etere succinilosuccinico nell' etere anidro, quanto nella sua sospensione in una quantità di etere anidro minore di quella occorrente a discioglierlo. Il rendimento però fu in tutti i casi minore di quello indicato dall' Ebert ed inoltre venne osservato che non è conveniente adoperare più di un pajo di volte la soluzione eterea satura di gaz nitroso che servì nelle precedenti operazioni, poichè si diminuisce la rendita del prodotto dinitroso,

(1) Ann. 229, pag. 80.

(2) Liebig 's Ann. 211, p. 306.

aumentando notevolmente la durata dell'azione del gaz nitroso stesso, con formazione di prodotti secondarii che rimangono nella soluzione eterea.

Trasformazione dell' etere dinitrososuccinilesuccinico in α-ossimmidosuccinato monoetilico. — Venne effettuata impiegando 5 gr. di composto dinitroso per volta e circa 2 cc. di acqua, triturando la massa in mortajo di vetro e lasciandola a sè fino a che si rapprende in cristalli, che raccolti alla tromba e lavati con poca acqua, si fanno seccare nel vuoto. Il prodotto di molte operazioni viene cristallizzato dal cloroformio bollente, seccato, disciolto nell' etere anidro, scolorato con carbone animale e precipitato con etere di petrolio anidro, bollente sotto ai 70°.

La scissione dell' etere dinitroso, che si effettua per l' azione di due molecole di acqua, può rappresentarsi col seguente schema:

L' etere α-ossimmidosuccinico così ottenuto fonde dai 105 ai 106° con scomposizione; cristallizza dalla soluzione eterea i laminette flessibili, incolori, splendenti, monocline (E. Scacchi) che fondono pure alla stessa temperatura di 105-106° (Ebert dà 110°). Esso fornisce con ammoniaca e cloruro baritico il sale di bario caratteristico; scaldato fra due vetri da orologio, a bagno maria, dà un sublimato di etere α-nitrosopropionico fusibile dai 94 ai 95°.

Per determinarne la purezza senza distruggere il materiale, effettuai la determinazione acidimetrica.

gr. 2, 1852 di sostanza richiesero per la saturazione cc. 6,65 di una soluzione di ammoniaca contenente gr. 0,21147 di NH^3, ossia in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^6H^9NO^5 + NH^3$
NH^3	9,67	9,71.

Sale di argento. Alla soluzione abbastanza concentrata del sale ammonico si aggiunge la quantità calcolata di nitrato d'argento (1 mol.). Dopo qualche momento si depone il sale sotto forma di piccoli cristallini bianchi, pesanti, che si lasciano per qualche tempo in riposo all'oscuro, si raccolgono alla tromba e dopo averli ripetutamente lavati con acqua e compressi fra carta, si seccano nel vuoto.

gr. 0,190 di sale fornirono nella calcinazione gr. 0,073 di Ag., ossia in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^6H^8AgNO^5$
Ag.	38,42	38,30.

Azione del joduro di etile sopra l' α-etilossimmidosuccinato argentico. Il sale di argento ben polverizzato e secco si addiziona con 5 volte il suo peso di etere anidro contenente poco più della quantità calcolata (1 mol.) di joduro di etile. Si fa bollire per un pajo di ore a moderato calore, indi si filtra la soluzione dal joduro d'argento, si lava con etere anidro e si svapora nel vuoto secco. Le quantità ottenute di α-ossimmidosuccinato dietilico e joduro di argento corrisposero esattamente alla equazione:

$$C^6H^8AgNO^5 + C^2H^5I = C^8H^{13}NO^5 + AgI.$$

L'etere dietilico dell'Ebert è un olio giallo, molto solubile nell'etere e nell'alcool, mediocremente nell'acqua. Nella seguente tabella dò le reazioni di confronto fra la sua soluzione acquosa e quella dell'ossima ottenuto dall'etere ossalacetico:

	Ossima dell'Ebert	Ossima dall'etere ossalacetico
Reazione.	Acida	id.
Nitrato mercuroso.	Precipitato grigio che diventa presto oscuro.	id.
Cloruro mercurico.	Dopo qualche ora si formano piccoli mammelloni bianchi cristallini.	id.
Nitrato d'argento	Precipitato oleoso che imbrunisce.	id.
Acetato di rame.	Colorazione verde e precipitato oleoso verdastro	id.
Acetato di Piombo neutro.	Nessun precipitato.	id.
" " *basico.*	Precipitato fioccoso giallo.	id.
Cloruro di Calcio / *Cloruro di Bario*	Non precipitano. Aggiungendo NH^3 si ottiene dopo qualche tempo un deposito bianco solubile con effervescenza nell'acido acetico.	id.
Cloruro d'oro.	Riduzione istantanea	id.
Cloruro ferrico.	Colorazione violetta sporca che passa presto al bruno.	id.

Dal confronto fatto risulta quindi chiaramente l' identità delle due ossime e la conclusione legittima che: *all'ossima dell'etere ossalacetico spetti come a quella dell'Ebert* la costituzione:

$$\begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

Azione dell'etilato sodico sopra l'ossima dell' Ebert. Per provare ora che la trasformazione dell' azoto avviene realmente nell' azione dell'etilato sodico sopra la ossima, rimaneva ancora a sta-

bilire se l'ossima dell'Ebert, trattata nello stesso modo, fornisce l'etere γ-ossimmidosuccinico mono-alcoolico fus. 55°.

Perciò, gr. 3,17 di ossima, sciolti in poco alcool a 85°, vennero addizionati con una soluzione alcoolica di gr. 0,358 di Na (1 at.). Evaporato l'alcool nel vuoto rimase una massa di aspetto vetroso, deliquescente, che fu disciotta in poca acqua ghiacciata e addizionata colla quantità calcolata di acido solforico diluito (gr. 0,763 di H^2SO^4), pure raffreddato. Da principio si depone una sostanza oleosa in cui si formano dopo poco tempo cristalli, che si separano filtrando alla tromba e che dopo compressi fra carta si seccano nel vuoto. Pesano circa mezzo grammo e fondono verso 55° offrendo tutte le proprietà ed i caratteri *del γ-ossimmidosuccinato monoetilico*, già da me ottenuto dall'ossima dell'etere ossalacetico. (Perdita di acqua nel vuoto, colorazione violetta intensa con Fe^2Cl^6, addizione di bromo, riduzione energica dei sali mercurosi ecc.). Purificati dall'etere presentano lo stesso punto di fusione e danno all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1925 perdono nel vuoto secco gr. 0,0202 di acqua e richiedono per la saturazione cc. 5,7 di ammoniaca corrispondenti a gr. 0,018126 di NH^3.

Gr. 0,263 di sale d'argento seccato all'aria fornirono gr. 0,133 di Ag Cl corrispondenti a gr. 0,100117 di Ag.

Ossia in cento parti:

	trovato	calcolato
H^2O	10,49	10,28
NH^3	9,41	9,71
Ag	38,06	38,30

Finalmente dal sale di argento decomposto con acido cloridrico si ricavò nuovamente il γ-ossimmidosuccinato monoetilico originale fusibile a 55° con tutti i suoi caratteri e proprietà.

In questo modo resta dimostrato che nell'azione dell'etilato sodico sopra l'ossima dell'etere ossalacetico avviene una trasposizione nell'azoto e che la costituzione più probabile dell' etere fusibile a 55° è quella adottata.

Anche i numerosi derivati di tale etere che sin qui ho prepa-

rato, e che formeranno argomento ad una prossima comunicazione, parlano in favore di tale costituzione, mostrando che a spiegarla non è necessario ricorrere a quelle isomerie nello spazio con cui V. Meyer, Auwers e Riecke così ingegnosamente interpretano la costituzione delle tre dibenzilossime (1).

Aggiungo che col presente lavoro resta sperimentalmente effettuata *la trasformazione del α-ossimmidosuccinato monoetilico nel suo isomero γ*.

Napoli, R. Università. Dicembre 1889.

Sull' ammide alfatoluica e qualche suo derivato.

Ricerche di ATTILIO PURGOTTI.

I.

È noto come uno dei metodi classici per ottenere le ammidi sia quello dell'azione degli acidi sui nitrili.

Però spesso la reazione non si arresta alla formazione dell'ammide.

Il nitrile il più delle volte viene trasformato nell' acido corrispondente e si ottiene una debole quantità di ammide.

Avendo io a mia disposizione una certa quantità di cianuro di benzile, volli esperimentare l'azione che su questo poteva esercitare il comune acido solforico concentrato, e se era in tal modo possibile arrivare all'ammide alfa-toluica.

L'acido solforico che impiegai aveva una densità di 1,82.

Il cianuro di benzile si scioglie nell'acido solforico, e dopo breve tempo dà luogo ad una energica reazione, che si manifesta con una fortissima elevazione di temperatura ed una leggera effervescenza.

Allorchè il liquido si è raffreddato, si rapprende in una massa

(1) Ber. XXI, XXII.

bruna, semifluida, che versata in una grande quantità di acqua si separa sotto forma di un precipitato bianco.

Tal precipitato disciolto nell'alcool e fatto cristallizzare fornisce dei cristalli splendenti, fusibili a 154-155° assai solubili nell'acqua calda, molto nell'alcool bollente e pochissimo nell'etere.

Tali caratteri coincidono con quelli descritti per l'ammide alfatoluica. Per accertarmi però con sicurezza che il composto da me ottenuto era veramente l'ammide, tentai di trasformarlo in acido fenilacetico. A tale scopo feci bollire la mia sostanza, per circa 10 minuti, con acido solforico ordinario diluito con tre volumi di acqua. Dopo raffreddamento si depose una sostanza grigiastra che lavata, si discioglieva nel carbonato di sodio provocando effervescenza. Con HCl si riprecipitava dalla sua soluzione alcalina.

Cristallizzava sia dall' alcool che dall' acqua in fogliette fusibili a 76°.

Non vi era dubbio che si trattasse dell'acido α-toluico, perciò il composto da me ottenuto era ammide α-toluica.

Stabilito che l'acido solforico concentrato sul cianuro di benzile dà luogo alla formazione dell'ammide, volli osservare se la maggiore o minore proporzione di acido avesse influenza sul rendimento.

A tale scopo a quattro porzioni di cianuro di 10 gr. ciascheduna aggiunsi le seguenti quantità di acido solforico.

Al numero 1 ne aggiunsi gr. 15, al 2 gr. 10, al 3 gr. 20, al 4 gr. 25.

La proporzione di acido aggiunta al numero 1 contiene la quantità di acqua necessaria per la trasformazione teorica del nitrile in ammide, secondo l'equazione sopra indicata.

La reazione terminata, tutte le quattro porzioni furono precipitate dalla stessa quantità di acqua ed ottenni le seguenti proporzioni di ammide.

Il numero 1 ne fornì gr. 10, il 2 gr. 8, il 3 gr. 9,5, il 4 gr. 8,3.

Constatai che nel numero 2 una parte di cianuro non si era trasformata.

Il rendimento teorico sarebbe gr. 11,5; e se si considerano le quantità ottenute, si scorge come il miglior rendimento si ottenga, allorchè si impiega una quantità di acido solforico tale che contenga la proporzione di acqua che più si avvicini a quella richiesta dalla teoria.

La reazione in tal caso procede nettamente e si ottiene un prodotto puro.

II.

Dall'ammide ottenuta ho preparato qualche derivato che ora descriverò.

Tale ammide è stata poco studiata e dei suoi derivati si conoscono solamente: la metilendifenilacetammide $(C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CONH)^2 = CH^2$ ottenuta da Hepp (1), l'etilidendifenilacetammide $(C^6H^5\text{-}CH.^2CONH)^2 = CH\text{-}CH^3$ di Bernthsen (2) e la tricloroetilidendifenilacetammide di Hepp (3) $(C^6H^5\text{-}CH^2CONH)^2 = CH\text{-}CCl^3$.

Io preparato la cloralfenilacetammide, la fenilacetilidrazina, ed esperimentata l' azione che questa ammide esercita sull' anilina e sulla paratoluidina.

Cloralfenilacetammide.

In un palloncino munito di refrigerante ascendente scaldai per una mezz'ora circa molecole uguali di ammide e cloral anidro.

Per raffreddamento ottenni una massa solida di color scuro.

Disciolsi la sostanza nell'alcool, precipitai, con acqua, pressai fra carta da filtro e ripetei questo trattamento fino ad ottenere un prodotto bianco. Feci infine cristallizzare la sostanza nell' alcool.

Essa conteneva azoto e cloro e l' analisi fornì i seguenti risultati.

(1) Ber. 10, 1650.
(2) Ann. 184, 318.
(3) Ber. 10, 1651.

Determinazione del cloro.

Sostanza gr. 0,1935
Cl Ag 0,296 = Cl °/₀ 37,831

Determinazione dell'azoto.

Sostanza gr. 0,190
V 8 c.c. P 755 mm. t 12° N °/₀ 5,032

Combustione.

Sostanza gr. 0,321
CO^2 0,4983 = C °/₀ 42,336
H^2O 0,1038 = H °/₀ 3,582

	trovato	calcolato
C	42,336	42,477
H	3,582	3,539
Cl	37,831	37;699
N	5,032	4,955

Tal sostanza è analoga alla cloralbenzammide ottenuta da Pinner e Klein (1) per azione del cloral idrato sul benzonitrile.

Si presenta cristallizzata in minute scaglie fusibili a 145°, dotate di uno splendore madreperlaceo.

Sono assai solubili nell'alcool freddo, molto nel caldo, assai nell'etere e nel benzol bollente.

FENILACETILIDRAZINA.

Posi in un palloncino molecole uguali di fenilidrazina ed ammide e scaldai ad una temperatura tra 120 a 130°.

La reazione incomincia anche a circa 110° poichè a tal tem-

(1) Ber. 11, 10.

peratura incomincia a svilupparsi leggermente dell' ammoniaca. Scaldai fino al suo cessato sviluppo e ripresi la massa bruna risultante con alcool bollente.

Per raffreddamento ottenni dei cristalli giallognoli che per ripetute cristallizzazioni diventarono incolori.

L'analisi ha dato i seguenti risultati che si accordano con questa formola:

$$C^6H^5-CH^2-CO-NH-NHC^6H^5$$

Combustione.

Sostanza gr. 0,4125
CO^2 1,126 = C % 74,424
H^2O 0,2317 = H % 6,230

Azoto.

Sostanza gr. 0,115
V cm^3 11,4 P 754,5 mm. t 12°
N % 12,227

	trovato	calcolato
C	74,424	74,336
H	6,230	6,194
N	12,227	12,382

La fenilacetammide si comporta adunque con la fenilidrazina come la formammide, l'acetammide, la benzammide che furono studiate da Justus (1) che trovò che reagiscono in questo senso:

$$R.\ CONH^2 + H^2N.NH\ C^6H^5 = R.\ CO\ HN.NHC^6H^5 + NH^3$$

La fenilacetilidrazina si presenta in pagliette bianche, poco solubili nell'alcool freddo, ma assai nel bollente, insolubili nell'etere e nel benzol, fusibili a 175-176°.

(1) Ber. 19, 1201.

III.

Azione della fenilacetammide sull' anilina e sulla paratoluidina.

Osservata la facilità con la quale l' ammide tende a perdere, sotto forma di ammoniaca, il suo gruppo ammidico, impadronendosi di un atomo d' idrogeno del gruppo NH^2 della fenilidrazina volli osservare se il medesimo avvenisse sia con l'anilina che con la paratoluidina.

La reazione dovrebbe compiersi in tal guisa:

$$C^6H^5 . CH^2 . CONH^2 + H^2N . C^6H^5 = C^6H^5 . CH^2 . CO . HN . C^6H^5 + NH^3$$

cioè ottenere la fenilacetanilide, sostanza già preparata da Hoffman (1).

A tale scopo scaldai pesi equimolecolari di ammide ed anilina ad una temperatura di circa 150°.

A tal temperatara l'ammoniaca si sviluppa abbondantemente.

Cessato questo sviluppo ripresi la massa con alcool e precipitai con acqua; ripetei lo stesso trattamento più volte e cristallizzai la sostanza per mezzo di alcool diluito di un terzo d'acqua.

Ottenni in tal modo delle pagliette madreperlacee solubilissime nell'alcool e fusibili a 116-117°,

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,470
V. cm^3 26 P. 757 mm. t 10°

trovato	calcolato
6,676	6,635

Tal sostanza come lo dimostra il punto di fusione e l'analisi è identica all' alfatoluilanilide di Hoffmann e la reazione è perciò proceduta come si era previsto.

(1) Ber. 13, 1225.

Fenilacetoparatoluide. L' ho ottenuta analogamente alla precedente anilide scaldando ammide e paratoluidina fra 160 a 180° fino a cessato sviluppo di ammoniaca.

È assai solubile nell'alcool ed etere e si presenta cristallizzata in piccole tavole trasparenti fusibili a 135-136°.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza gr.	0,310
CO^2	0,9086
H^2O	0,1881

	trovato	calcolato
C	79,935	80,000
H	6,754	6,666

Anche in questa circostanza adunque la reazione è preceduta come sopra si è accennato ossia:

$$C^6H^5.CH^2.CO.NH^2+NH^2.C^6H^4.CH=C^6H^5.CH^2.CO.HN.C^6H^4.CH^3+NH^3.$$

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Pavia. Genn. 1890.

Ditiocianato etilenico;

nota del Dr. C. PARENTI.

L'acido persolfocianico, trattato colla potassa alcoolica, dava a Fleischer un composto C S N K, che non era solfocianato potassico e che dapprima considerò come l'isomero isosolfocianato (1). In seguito, dal modo di formazione del composto, e veri-

(1) Berichte, 1871, pag. 190.

ficato che trattandolo con bromuro etilico non si riesce al composto C S N ($C^2 H^5$), ma ad un liquido denso, rosso-bruno, d' un odore che non ricorda quello dell'isosolfocianato etilico, fu indotto a considerare il nuovo composto come ditiocianato potassico, l' etere etilico corrispondente come ditiocianato etilico, e l' acido libero, che si ottiene dal sale potassico mediante l'acido solforico, come acido ditiocianico (1).

Io mi proponeva appunto di preparare qualche composto, dal cui studio si potesse in qualche modo chiarire la costituzione di questi composti ditiocianici, e per ora il miglior risultato ottenuto è stato la preparazione del ditiocianato etilenico.

Quantità equimolecolari di acido persolfocianico (2) e di bromuro etilenico si sciolgono nella quantità strettamente necessaria di alcool; si aggiunge indi al soluto due mol. di idrato potassico in soluzione alcoolica e si fa bollire a ricadere per 5-6 ore. La reazione avviene con separazione di bromuro potassico, mentre si formano altri prodotti di odore sgradevole, tra i quali il mercaptano, di cui si sente distinto l'odore.

Si filtra il liquido ancora caldo, si vaporizza parte del solvente, e col raffreddamento si ottiene una massa mal cristallizzata, che si separa per filtrazione e si lava con acqua fredda per asportare il bromuro potassico che ancora trattiene. Seccata, fonde a 137 - 150°. Colla ricristallizzazione dall' alcool non si arriva ad una depurazione conveniente del prodotto. Invece l'acqua

(1) Ann. d. Chem., t. 179, pag. 204.

(2) Si trova scritto che la soluzione di acido persolfocianico, ch' è appena solubile nell'acqua fredda e alquanto (in 400 p circa) nella bollente, si colorisce in rosso, come quella dell' acido solfocianico, per l' aggiunta di cloruro ferrico. Così è detto anche nel fasc. di ottobre pp. del suppl. ann. alla Enc. chim. it. Or bene, avendo io avuto occasione di preparare e di studiare quella sostanza, mi sono servito appunto del carattere che ha la sua soluziono di non colorirsi in rosso col cloruro ferrico, per accertarmi dell' assenza di acido solfocianico e di solfocianati. L'acido persolfocianico, ricristallizzato dall' alcool, trattiene ostinatamente tracce di acido solfocianico : ma ricristallizzato dall' acqua bollente e lavato ben bene, la sua soluzione fredda, che ne contiene appena, non dà la colorazione, mentre colla soluziono calda e più concentrata si ha soltanto quel solito cambiamento di colore che prova la soluzione di cloruro ferrico pel riscaldamento.

ne scioglie gran parte e lascia indietro una massa in cristalli duri e mal definiti, fusibili a 137 - 140°, mentre dalla soluzione acquosa, filtrata bollente, si depongono tosto dei sottili prismi di un bianco appena giallino, che col raffreddamento assumono la lunghezza di oltre un centimetro, mantenendosi però sempre sottili, fusibili a 149-150°.

L'analisi di questo composto mi portava alla formola del solfocianato etilenico, composto già conosciuto e preparato contemporaneamente da Sonnenschein e Buff; ma le proprietà di quest'ultimo sono ben differenti da quelle del composto ottenuto da me, non foss'altro il suo punto di fus. a 90°.

Invero i resultati dell'analisi sono i seguenti:

I. Gr. 0,218 di sostanza dettero gr. 0,700 di $Ba SO^4$.
II. Gr. 0,106 di sostanza dettero gr. 0,3411 di $Ba SO^4$.
III. Gr. 0,296 di sostanza dettero gr. 0,356 di CO^2 e Gr. 0,071 di H^2O.
IV. Gr. 0,301 di sostanza dettero gr. 0,360 di CO^2 e Gr. 0,082 di H^2O.

Su 100 parti:

	trovato				calcolato per $C^2S^2N^2 (C^2H^4)$
	I.	II.	III.	IV.	
S	44,10	44,19	—	—	44, 44
C	—	—	32, 80	32, 62	33. 33
H	—	—	2, 66	3, 02	2, 78

Questo composto è poco solubile nell'acqua e nell'alcool freddi, ma abbastanza nei liquidi bollenti; solubile a caldo nel cloroformio e solfuro di carbonio, insolubile affatto nell'etere e nel benzolo. Solubile nell' acido acetico, dal quale cristallizza in prismi molto ben definiti e abbastanza grossi da prestarsi ad uno studio cristallografico. Si scioglie nell'acido solforico concentrato e freddo — dando una soluzione gialla — dalla quale l'acqua lo riprecipita inalterato. Dopo fuso (149 - 150°) si risolidifica a 130°; successivamente mantiene costante la temperatura di fusione, ma quella di solidificazione si abbassa sino a 118°, che non muta nelle ulteriori fusioni e solidificazioni. — La sua soluzione acquosa non

è colorita dal cloruro ferrico, nè pure previa aggiunta di acido cloridrico. Le soluzioni alcaline dànno a caldo i rispettivi solfocianati.

Il composto in parola è un isomero del solfocianato etilenico, ma non sembra essere l'isosolfocianato, però che formandosi dall'acido persolfocianico nelle stesse condizioni nelle quali si forma il ditiocianato potassico e l' etilico, accenna piuttosto ad essere il ditiocianato etilenico.

Quanto alla sua costituzione, ed in generale a quella dei composti ditiocianici di Fleischer, mi pare che possa dedursi da quella dell'acido persolfocianico.

Ammettendo la costituzione che Glutz dà a quest'ultimo:

$$\mathrm{CS}\left\langle\begin{array}{l} \mathrm{NH-CS} \\ \qquad\quad | \\ \mathrm{NH-S}, \end{array}\right.$$

essendo i composti ditiocianici prodotti di retrogradazione dell' acido persolfocianico, si può ritenere per l'acido ditiocianico abbastanza attendibile la forma:

$$\mathrm{CS}\left\langle\begin{array}{c} \mathrm{NH} \\ \\ \mathrm{NH} \end{array}\right\rangle\mathrm{CS},$$

da cui quella dei suoi derivati metallici ed alcoolici.

Cosicchè fra i tre isomeri: solfocianato, isosolfocianato (di cui non ho trovato cenno nella letteratura, a mia disposizione) e ditiocianato etilenico, si possono stabilire questi confronti:

$\begin{array}{ccc} \mathrm{CN} & & \mathrm{CN} \\ \mid & & \mid \\ \mathrm{S.} & \mathrm{C^2H^4.} & \mathrm{S} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \mathrm{CS} & & \mathrm{CS} \\ \Vert & & \Vert \\ \mathrm{N.} & \mathrm{C^2H^4.} & \mathrm{N} \end{array}$	$\mathrm{SC}\left\langle\begin{array}{c} \mathrm{N} \\ \mid \\ \mathrm{C^2H^4} \\ \mid \\ \mathrm{N} \end{array}\right\rangle\mathrm{CS}$
Solfocianato	Isosolfocianato	Ditiocianato
fus. 90°	(?)	fus. 149-150°.

Quanto all' altro composto, fus. 137-140°, che si forma in questa reazione accanto al precedente, esso non si presta ad una conveniente

depurazione coi solventi ordinarii. È poco solubile nell'ido solforico freddo; scaldando si ha un liquido verdognolo con fluorescenza azzurra, dal quale non tarda a separarsi dello zolfo.

Le analisi di quella sostanza mi hanno dato i seguenti risultati :

I. Gr. 0,196 di sostanza dettero gr. 0,527 di Ba SO^4;

II. Gr. 0,150 di sostanza dettero gr. 0,405 di Ba SO^4;

III. Gr. 0,297 di sostanza dettero gr. 0,404 di CO^2 e Gr. 0,079 di H^2O;

IV. Gr. 0,322 di sostanza dettero gr. 0,432 di CO^2 e Gr. 0,089 di H^2O;

ossia, $^0/_0$:

	I.	II.	III.	IV.
S	36,93	37,08	—	—
C	—	—	37,10	36,59
H	—	—	2,96	3,07,

che si avvicinano molto ad un composto

$C^4 N^4 S^3 (C^2 H^4)^2$, pel quale si calcola :

$S = 37,50$, $C = 37,50$, $H = 3,12$,

riguardo alla cui costituzione non è il caso di azzardare ipotesi. Tuttavia, non è improbabile che, considerato come un prodotto di desolforazione del ditiocianato etilico, questo composto possa rappresentarsi colla forma :

```
          N        S        N
          |       / \       |
   CS< C²H⁴ >   C—C   < C²H⁴ >CS,
          |                 |
          N                 N
```

che però non può darsi senza molta riserva.

Modica, R. Istituto tecnico, 10 febbraio 1890.

Sulla costituzione dei derivati del timochinone e del carvacrol; di G. MAZZARA.

(5ª Memoria)

In una precedente comunicazione sulla costituzione dei derivati del carvacrol, inserita in questa Gazz. Chim. t. XIX, p. 337, ammettevo come più probabile pel bromonitrocarvacrol e pel dinitrocarvacrol, fra le due formole, che essi teoricamente possono avere, le seguenti :

```
        CH3                 CH3
   Br /   \ OH       NO2 /   \ OH
     |     |            |     |
     |     |            |     |
  NO2 \   /          NO2 \   /
        C3H7                C3H7
```

A queste conclusioni ero pervenuto per le ricerche di Carstanjen (1) sugli ossitimochinoni, il quale ammente che l'ossitimochinone, che si ottiene dal dinitrotimol:

```
         CH3
   NO2 /   \ NO2
      |     |
      |     |
       \   / OH
         C3H7
```

è identico a quello che si ha dal dinitrocarvacrol; quest'ultimo per

(1) Jurnal für prak. Ch. t. 15 (2) p. 398.

conseguenza non avrebbe potuto avere una formola analoga a quella del dinitrotimol, cioè a dire:

$$CH_3$$
$$OH$$
$$NO_2 \qquad NO_2$$
$$C_3H_7$$

ma bensì diversa, per poterci fornire un ossitimochinone della formola:

$$CH_3$$
$$O \qquad OH$$
$$O$$
$$C_3H_7$$

L'analogia che esiste fra la formola di struttura del dinitrotimol e del bromonitrotimol:

$$CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3$$
$$NO_2 \quad Br \qquad\qquad NO_2 \quad NO_2$$
$$OH \qquad\qquad\qquad OH$$
$$C_3H_7 \qquad\qquad\qquad C_3H_7$$

dovea farci ammettere pure formole di struttura analoghe per il bromonitrocarvacrol ed il dinitrocarvacrol; e l' identità degli ossitimochinoni per conseguenza dovea portarci ad una identità dei bromotimochinoni, ottenuti sia ossidando il bromoamidotimol, sia il bromoamidocarvacrol.

Dalle ricerche che formano oggetto della presente nota si deduce chiaramente che il dinitrocarvacrol ha una formola analoga

a quella del dinitrotimol, cioè a dire la formola:

```
      CH3
     /\
    |  |OH
    |  |
    |  |
NO2 |  |NO2
     \/
     C3H7
```

e che perciò viene a mettersi in dubbio l'identità degli ossitimochinoni sostenuta da Carstanjen.

Se il bromonitrocarvacrol ha pure, come è probabile, una formola costituzionale analoga a quella del dinitrocarvacrol, allora il bromotimochinone, che da esso si ottiene, sarà identico a quello di Kehrmann (1) fus. a 54-55° e non a quello fus. a 48° che si ottiene del bromoamidotimol.

— Per ora mi limito a descrivere le ricerche concernenti la costituzione del dinitrocarvacrol, e spero di potere presto rendere di pubblica ragione anche quelle sul bromonitrocomposto per potere richiamare la priorità dalla scoperta anche del secondo bromotimochinone.

$$\textit{Dinitrocarvacrol:}\ C_6H \begin{cases} CH_3 & (1) \\ OH & (2) \\ NO_2 & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (5) \end{cases}$$

Questo composto preparato da Carstanjen (2), ma non descritto, è stato ottenuto collo stesso processo impiegato per la preparazione del dinitrotimol. Per purificarlo, lo si scioglie nell'acqua ammoniacale, si filtra la soluzione per separarla da un po' di resina, ed il filtrato si precipita con acido cloridrico diluito. — Il dinitroderivato, asciugato, si cristallizza dall'etere di petrolio, dal quale si separa in aghetti raggruppati, di colore bianco-giallognolo che

(1) Berichte d. deut. chem. Gesell. t. XXII, p. 3263.
(2) Jurnal für prak. Ch. t. 15 (2°) 398.

alla luce anche diffusa diventano rossi. —Fondono a 117°.—Sono pure solubili nell'alcool diluito.

$$\textit{Dinitrocarvacrolato di benzoile:}\ C_6H \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ OCOC_6H_5 & (2) \\ NO_2 & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (5) \end{array} \right.$$

È stato preparato come il corrispondente derivato del timol.— Cristallizza dall'alcool diluito in grosse lamine prismatiche di color giallo, le quali, esposte alla luce, imbruniscono. — Esse fondono a 98-100°.

Questo composto si scioglie pure nell' etere di petrolio e nel benzol.

$$\textit{Diamidocarvacrol:}\ CH \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ OH & (2) \\ NH_2 & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NH_2 & (5) \end{array} \right.$$

Per preparare questo composto gr. 15 di dinitrocarvacrol si trattarono con gr. 47 di stagno e gr. 145 di acido cloridrico fumante. Dopo un'ora di scaldamento la riduzione è completa; la soluzione diluita con molt'acqua si precipita con idrogeno solforato. Il filtrato collo svaporamento depone il cloridrato sotto forma di laminette bianche, che alla luce diventano violette. — Il cloridrato sciolto nell'acqua e trattato con carbonato di soda separa la base sotto forma di polvere rossa.

L'amidoderivato si separa amorfo anche dalla soluzione alcalina, come pure dall'etere di petrolio, dove è poco solubile.

Subisce solo un rammollimento verso 190°.

$$\textit{Nitroamidocarvacrolato di benzoile:}\ C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ OCOC_6H_5 & (2) \\ NO_2 & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ NH_2 & (5) \end{array} \right.$$

È stato preparato riscaldando per un' ora, in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere, gr. 10 di dinitrocarvacrolato di benzoile con gr. 22 di stagno e gr. 70 di acido cloridrico fu-

mante. — Man mano che lo stagno si scioglie, il dinitrocomposto si trasforma in una sostanza bianca cristallina.—Il prodotto della reazione dopo raffreddamento si diluisce con acqua e si filtra. — La parte rimasta sul filtro, lavata, si decompone con una soluzione di idrato di potassio. — La parte indisciolta si raccoglie sul filtro, si asciuga ed indi si espone in un apparecchio a spostamento ai vapori dell'alcool. —La soluzione collo svaporamento spontaneo deposita delle pagliette rosee dotate di un debole splendore metallico.

Il nitroamidocarvacrolato di benzoile scaldato verso 200° dà un sublimato bianco, verso 230° rammollisce, e verso 280-283° fonde. È pochissimo solubile nell'etere di petrolio.

Coll'acido cloridrico dà un cloridrato poco solubile nell'acqua e anche nell'alcool.

La soluzione alcoolica dà col cloruro di platino un precipitato giallo, il quale, ridisciolto nell'alcool assoluto, si separa in aghetti gialli. — Essi, riscaldati a 30-40° per disseccarli perdono un po' d'acido cloridrico, acquistando una tinta più oscura.

All'analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,4683 di sostanza diedero un residuo di gr. 0,0923 di platino.

Vale a dire su 100:

	trovato	calcolato $(C_{17} H_{18} N_2 O_4 HCl)_2 Pt Cl_4$
Pt	19,65	18,62

— Il nitroamidocarvacrolato di benzoile all'analisi ha dato i seguenti risultanti:

gr. 0,4244 di sostanza diedero $\sqrt{\frac{759,5}{11^\circ}}$ di N cmc. 30, $\sqrt{\frac{760}{0^\circ}}$ cmc. 28,8.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
N	8,52	8,91

Che in questo composto il gruppo NO_2 si trovi al posto *orto* rispetto

all'ossidrile, e non a quello *para*, viene confermato sia per la non formazione di un nitrobenzenilderivato, sia dalle sue proprietà fisiche, non che dalla produzione, col cloruro di benzoile, di un derivato benzoilico, che descriverò quanto prima.

— Le quantità di stagno e acido cloridrico impiegate corrispondono a quelle sufficienti per la riduzione di tutti e due i gruppi NO_2, ma questa si limita ad un solo gruppo, quando si scaldi per un'ora.

$$\textit{Amidobenzamidocarvacrol}: \; C_6H \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ O \diagdown & (2) \\ \quad\; > C\text{-}C_6H_5 & (3) \\ N \diagup & \\ C_3H_7 & (4) \\ NH_2 & (5) \end{array} \right.$$

È stato preparato riscaldando per cinque ore con bagno ad olio, in un pallone congiunto ad un apparecchio a riflusso, gr. 10 di dinitrocarvacrolato di benzoile, gr. 22 di stagno e gr. 70 di acido cloridrico fumante, vale a dire le stesse quantità usate per la preparazione del nitroamidocarvacrolato di benzoile.

Dopo raffraddamento il cloruro doppio insolubile di stagno e di amidobenzamidocarvacrol si raccoglie su filtro, si tratta con un eccesso di idrato di potassio diluito. Dal precipitato formatosi si sposta con alcool bollente l'amidoderivato, il quale si separa collo svaporamento della soluzione in prismi violetti, che si purificano cristallizzandoli un paio di volte dall'alcool.—Fondono a 130-132° dopo essersi rammolliti a 125°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

gr. 0,3613 di sostanza diedero gr. 0,2298 di H_2O gr. 1,0141 di CO_2.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
C	76,54	76,69
H	7,06	6,76

— La formazione di un benzenilderivato dal dinitrocarvacrolato di benzoile e quella di ossitimochinone ossidando l'amidoderivato

non lasciano alcun dubbio che nel dinitrocarvacrol rispetto all'ossidrile uno dei gruppi NO_2 si trovi al posto orto o l'altro al posto para.

Spero quanto prima poter comunicare le ricerche, che già ho intraprese, per vedere, se realmente si forma lo stesso ossitimochinone ossidando il cloridrato di diamidotimol e quello di diamidocarvacrol; come pure per pervenire alla costituzione del bromonitrocarvacrol, la quale, analogamente a quella del dinitrocarvacrol, deve essere la seguente:

```
      CH3
     /\
    /  \OH
   |    |
   |    |
NO2|    |Br
    \  /
     \/
     C3H7
```

Da questa via si potrà conoscere se realmente il bromotimochinone da mo ottenuto ossidando l'amidobromocarvacrol sia identico a quello di Kehrmann fus. a 54°, come pure se la metabromotimochinonoxima del predetto autore sia identica al mio bromonitrosocarvacrol (1) ottenuto bromurando direttamente il nitrosocarvacrol.

A dir vero il bromotimochinone da me ottenuto per ossidazione del bromoamidocarvacrol, fu descritto come identico a quello fus. a 48°, proveniente dall'ossidazione del bromoamidotimol.— Questa identità fu principalmente basata sulle induzioni teoriche sopra esposte, tenendo poco conto delle proprietà fisiche così somiglianti da indurre in errore, com'è ripetutamente avvenuto, a parecchi distinti sperimentatori. — Ed è stato appunto per questo che in queste mie ricerche ho sempre avuto di mira, come via più sicura, di pervenire alla costituzione dei derivati alogenici del timochinone, stabilendo prima le formolo di struttura dei bromonitrotimoli.

Dando al dinitrocarvacrol la sopradetta formola costituzionale

(1) Gazz. Chim. t. XIX, pag. 337.

il fenildisazocarvacrol (1), che dà all'ossidazione, come il diamidocarvacrol, ossitimochinone, non può avere che la formola:

```
                 CH3
                /  \OH
               |    |
               |    |
   C6H5.N:N    |    |N:N-C6H5
                \  /
                 C3H7
```

ed il fenilazocarvacrol la formola:

```
                 CH3
                /  \OH
               |    |
               |    |
     C6H5N:N   |    |
                \  /
                 C3H7
```

perchè ossidato con cloruro di ferro dà timochinone.

Parma—Istituto di Chimica Generale—Febbraio 1890.

Analogia tra la materia allo stato gassoso e quella allo stato di soluzione diluita;

di R. NASINI.

Sguardo generale sulla teoria.

In questo seguito di lezioni mi propongo di esporre una teoria che comprende ciò che di più importante, di più ardito e di più bello si è fatto e pensato in questi ultimi quattro anni da che la

(1) Gazz. chim. t. 15, p. 214.

chimica fisica per opera specialmente di Van't Hoff, Ostwald e Arrhenius è sorta può dirsi a nuova vita, da che ha abbandonata la vecchia e mal sicura strada delle relazioni seriali, nella quale da tanto tempo a tentoni, mi sia lecito dir così, e senza mirare a uno scopo determinato essa procedeva. A completare questa teoria, a darle una salda base sperimentale là dove essa sembra difettarne, a dedurne tutte le possibili conseguenze che inaspettate, strane spesso a prima vista, sembrano poi spargere tanta luce sui fenomeni più oscuri; oppure a combatterla fieramente, radicalmente e nelle sue basi e nelle sue deduzioni sono oggi, a esclusion quasi di ogni altra questione, impegnate le forze dell' opera e dell' intelligenza di tutti quelli che sin da principio si son dedicati a questo bell'ordine di ricerche e anche di coloro, che dopo avere arricchito di pregevoli lavori la chimica organica ed inorganica, sono poi stati attratti dallo splendore di queste dottrine; parlo specialmente dei giovani, giacchè nessuno dei grandi maestri, sorpresi forse di tanto ardire di teorie che voglion rovesciare ciò che sembrava più certo, nessuno ha ancor pronunciato o in favore o contro una di quelle parole che tante altre volte son bastate o a distruggere per sempre le più seducenti e scientificamente popolari teorie o a consacrare come indiscutibili quelle che non si ritenevano dai più che ipotesi poco sane e poco fondate.

Nella esposizione cercherò per quanto mi è possibile di sceverare la parte esperimentale, in primo luogo da quella che, pur non essendo accessibile alla esperienza, verrebbe da questa indicata come esperimentalmente probabile, e secondariamente poi da quella puramente ipotetica: vedremo così se le basi sono proporzionate all' edifizio che vi si è innalzato sopra. E, come si addice ad un corso superiore, sarà la mia un' esposizione storico-critica; in tal modo vedremo quale sia l'origine di alcune idee che sono fondamentali in questa teoria, ed esponendovi dei dubbi che nello studio di essa sono sorti nella mia mente spero su questi di richiamare la vostra attenzione, cosicchè insieme lavorando e ragionando possiamo poi schiarire questi dubbi.

Esporrò, innanzi tutto con qualche ampiezza la teoria quale attualmente viene enunciata dai suoi fautori più ardenti, passando sopra a ogni difficoltà, a ogni objezione.

Innanzi tutto la più completa analogia, anzi l' identità sussiste tra la materia come si trova allo stato di soluzione diluita e la materia gassosa. Come nei gas le molecole sono libere, indipendenti l'una dall' altra, muoventisi in tutte le direzioni in percorsi rettilinei e urtanti contro le pareti del vaso in cui son contenuti, così tutti i fenomeni che si presentano nelle soluzioni diluite vanno come se le molecole della sostanza disciolta si trovassero sole ad occupare lo spazio dalla soluzione occupato e godessero poi di tutte le proprietà delle molecole gassose, precisamente come se il solvente non ci fosse.

Ma questa completa analogia non può rendersi evidente che in determinate condizioni; bisogna trovar modo che i fenomeni propri al solvente non nascondano quelli propri alla sostanza disciolta : e quando si dice, come già in alcuni trattati, che le soluzioni diluite obbediscono alla legge di Mariotte e di Gay-Lussac ciò naturalmente non va inteso nel senso ordinario di pressione, densità e volume perchè voi sapete che la pressione non fa variare che pochissimo il volume di una soluzione, e quindi la sua densità, e che questa non è in rapporto facilmente determinabile cogli aumenti di temperatura: nei fenomeni intesi in questo senso sono le proprietà del liquido che prevalgono. Ma l'analogìa risulta evidentissima allorchè la comparazione si fa in condizioni opportune : si tratta di soluzioni, quindi come gli studi ordinari dei gas si fanno in seno alla massa gassosa che costituisce l' atmosfera, così gli studi sulle soluzioni debbon farsi in seno ai liquidi, in un'atmosfera liquida: è un ravvicinamento però che non vorrei fosse inteso in un senso troppo preciso. Vi sono (e impareremo a conoscerle meglio tra poco) vi sono certe membrane permeabili all' acqua e non permeabili alle sostanze che in essa son disciolte: questo vaso poroso che qui vedete è appunto rivestito di una di queste membrane (Fig. I, p. 206); empiamo uno di questi vasi di una soluzione di un sale p. es. e poi chiudiamolo in un modo tale che non vi resti aria dentro, ma la soluzione si trovi in immediato contatto col mercurio di un manometro e poniamo poi l' apparecchio nell' acqua: in tali condizioni si stabilirà nell'interno dell' apparecchio una pressione più o meno grande che potremo leggere col manometro ed a cui si è dato il nome di pressione osmotica: e, come nei gas, si è detto

tale pressione potersi considerare come derivante dall' urto delle molecole saline contro quella parete che, per essere permeabile all'acqua e non al sale, vien detta semipermeabile. Immaginate ora uno di questi vasi a cui sia masticato un tubo di vetro o di metallo nel quale possa agire uno stantuffo ed un altro vaso simile a questo, ma tutto in metallo o in vetro: or bene se nel 1° apparecchio noi poniamo una soluzione in modo che lo stantuffo sia a contatto con essa e poi immergiamo il tutto nell'acqua, il pistone si solleverà sino a che quella determinata pressione osmotica non è raggiunta; e lo stesso avviene se nell' altro vaso mettete un gas, il pistone si solleverà ad una determinata altezza che dipende dalla temperatura e dalla densità del gas: comprimete lo stantuffo nel 1° vaso e dell' acqua uscirà e la soluzione diventerà più concentrata; comprimete nel 2° ed il gas diventerà più denso: in un caso e nell'altro ci sarà stato avvicinamento di molecole: raddoppiate, triplicate la pressione ed avrete una soluzione due o tre volte concentrata o, se vi piace, avrete ridotto alla metà o ad un terzo il volume della soluzione; e d'altra parte avrete un gas di densità doppia o tripla occupante un volume metà od un terzo di quello primitivo. E viceversa se, mantenendo tutto il resto uguale, voi ponete nel 1° vaso una soluzione di concentrazione doppia voi vedrete alzarsi a doppia altezza il pistone, come accadrebbe nel 2° vaso se voi ci metteste un gas di doppia densità. La temperatura fa variare di una quantità costante per ogni grado la pressione di un gas (e il suo volume) o se vi piace la pressione per un gas è proporzionale alla temperatura: lo stesso avviene per le soluzioni, per le quali la pressione osmotica è proporzionale alla temperatura assoluta. La formola da tutti conosciuta:

$PV = RT$, che si applica pei gas e che riassume le leggi di Mariotte e di Gay-Lussac, si applica anche alle soluzioni, soltanto P è la pressione osmotica e V è il volume della soluzione, R una costante, vedremo poi se uguale o diversa da quella dei gas, e T la temperatura assoluta. Riassumo: la pressione osmotica è proporzionale alla concentrazione delle soluzioni, è proporzionale alla temperatura assoluta, è inversamente proporzionale al volume della soluzione. Ora voi sapete che, supposta vera la sostituzione dei gas

quale si ammette e date le leggi di Mariotte e di Gay-Lussac, si dimostra in certo qual modo la ipotesi di Avogadro. Ma se realmente un sale in soluzione non è che un gas in queste esperienze subacquee, nulla di strano che anche per le soluzioni sussista la ipotesi di Avogadro che in tal modo si potrà enunciare: volumi uguali di soluzioni a temperatura uguale e a pressione osmotica uguale contengono lo stesso numero di molecole della sostanza disciolta: questo ci dice, vedremo sino a qual punto, l'esperienza. Ma vi ha di più: la pressione osmotica di una soluzione contenente nell' unità di volume ad esempio una o due molecole di sale (dico sempre sale per brevità) è numericamente uguale alla pressione di un gas che nella unità di volume contiene una o due molecole: se 2 gr. di idrogeno sono contenuti in un litro, la pressione di questo idrogeno è uguale ad ugual temperatura a quella osmotica di una soluzione di zucchero ($C_{12} H_{22} O_{11}$) che in un litro ne contiene gr. 342. E qui vedete subito l' importanza di tale ravvicinamento: se questa pressione osmotica è accessibile all' esperienza sparisce ogni difficoltà per determinare la grandezza molecolare delle sostanze in soluzione: basterà determinare la pressione osmotica di una soluzione di concentrazione nota e confrontarla con la pressione uguale di un gas alla stessa temperatura: lo stesso multiplo o summultiplo del peso molecolare che è contenuto nell'unità di volume del gas sarà contenuto nell' unità di volume della soluzione; o, più semplicemente, basterà confrontare la pressione osmotica della soluzione, di una data concentrazione, della sostanza il cui peso molecolare è ignoto con quella di una soluzione di una sostanza a peso molecolare noto. Tutto questo è, o dovrebbe essere, esperienza. Tale teoria, tale completa analogia potè subito render ragione di fenomeni che sembravano assai strani; potè subito trasformare in leggi necessarie, in leggi teoriche delle regole che dovevan ritenersi empiriche. Voglio dire delle leggi del Raoult sull'abbassamento della tensione di vapore e del punto di congelamento delle soluzioni; il Raoult aveva trovato che un peso molecolare di una sostanza, qualunque essa sia, sciolto in un determinato volume di un solvente ne abbassa sempre ugualmente sia la tensione del vapore sia il punto di congelamento: resultato questo a dire il vero assai inaspettato, che cioè in un fenomeno che si credeva dipendere esclusivamente dall' attrazione chimica della sostanza per

il solvente, la natura chimica di essa non esercitasse poi nessuna azione: di quì, come tutti ormai sanno, ne è venuto un metodo semplice ed elegante per la determinazione dei pesi molecolari, che tanti utili servigi ha già prestato alla chimica organica. Ora, che l'abbassamento della tensione di vapore e quello del punto di congelamento fossero fenomeni correlativi, conseguenza l'uno dell'altro, già era stato dimostrato esperimentalmente e col calcolo, ed esperimentalmente era già stata pur dimostrata la correlazione tra la pressione osmotica ed il punto di congelamento delle soluzioni: era stato visto che erano tutte proprietà molecolari e ci se ne rendeva ragione attribuendole ad una causa unica, l'attrazione pel solvente: ma pur nondimeno restavano regole empiriche e relazioni empiriche. La teoria del Van't Hoff mostrò che le leggi del Raoult non erano empiriche, ma sibbene conseguenza necessaria della teoria generale sulle soluzioni: due soluzioni che hanno la stessa tensione di vapore o lo stesso punto di congelamento debbono avere la stessa pressione osmotica, ma se hanno la stessa pressione osmotica debbono contenere lo stesso numero di molecole di sale nell'unità di volume: cioè due soluzioni aventi la stessa tensione di vapore o lo stesso punto di congelamento debbono contenere lo stesso numero di molecole nell'unità di volume: esperimentalmente il Raoult aveva trovato appunto la reciproca, dedotte le sue leggi, stabilito il suo metodo. Dimostrata così l'identità tra la materia allo stato gassoso e quella allo stato di soluzione diluita si poterono applicare alle soluzioni i principii della termodinamica e studiare gli equilibri in soluzione come si erano studiati, sottoponendoli al calcolo, quelli delle sostanze gassose.

Ma delle eccezioni vi sono: in alcuni casi la pressione osmotica non è quale dovrebbe essere, ma è maggiore o minore: in altri termini per stabilire la stessa pressione osmotica che presenta la soluzione di un peso molecolare di una sostanza nota nell'unità di volume, basta una concentrazione minore di quella che corrisponde ad un peso molecolare, oppure è necessaria una concentrazione maggiore: se noi prendiamo la formula $PV = RT$, noi troviamo che P ha un valore più grande (fermiamoci a questo caso che è il più frequente) di quello che dovrebbe avere, restando bene inteso fermo V od anche, tenendo fermo P, V ha un valore più grande: insomma il prodotto PV non sarà più uguale a RT quale

è stato determinato nei casi normali, ma sarà invece iRT. Ora che cosa diciamo di un gas quando il suo peso molecolare occupa a pressione costante un volume maggiore di quello che dovrebbe occupare, oppure, facendogli occupare un volume determinato, esercita una pressione maggiore di quella che si ritiene normale? Noi diciamo che è avvenuta una scissione, una dissociazione più o meno completa e dal volume gassoso possiamo anche dedurre sino a qual punto la dissociazione si è spinta. Lasciando da parte i casi in cui la pressione osmotica si è trovata minore di quella che deve essere, si è constatato spesso che è maggiore di quella che per buone ragioni si ritiene normale, di quella uguale di un gas non dissociato: qualche volta si è osservata una pressione osmotica doppia, qualche volta ancora più grande. E in correlazione con ciò s'era trovato che, tutte le volte che la pressione osmotica era più alta della normale, anche l'abbassamento del punto di congelamento e della tensione di vapore, considerando la soluzione del peso molecolare del sale sciolto nell'unità di volume, era maggiore di quello normale, qualche volta anche doppio, come se in soluzione invece di una molecola sola ve ne fossero state due. Già prima che il Van't Hoff avesse svolta la sua teoria erasi visto che in molti casi la regola del Raoult avrebbe condotto a pesi molecolari assai più piccoli di quelli ormai stabiliti con tutta certezza, ed i chimici, senza preoccuparsi molto dei concetti teorici, spiegaron subito tali anomalìe ammettendo che in soluzione avvenissero delle scissioni più o meno profonde, p. es. che un acido si fosse dissociato in anidride e acqua, un sale in acido e base e via discorrendo. Stabilita la teoria del Van't Hoff, l'Arrhenius chimico svedese ragionò così: dal momento che tanta analogia vi è tra i gas e le soluzioni diluite perchè non spingiamo più in là questa analogia: perchè delle deviazioni dalla legge di Avogadro non cerchiamo di renderci ragione nello stesso modo che per i gas, vale a dire non ammettiamo che quelle pressioni osmotiche o quei volumi anormalmente elevati dipendano dal solo fatto della dissociazione delle sostanze che si trovano in soluzione? Ma di quale dissociazione si tratterà? Forse di quella che ogni chimico ben conosce e che la termochimica dimostra così evidentemente in alcuni casi, di quella per cui alcuni sali di acidi o basi deboli si scindono, come ho detto, in base ed acido appropriandosi gli elementi della molecola di acqua, di

quella per cui un sale cede la sua acqua di cristallizzazione o di idratazione, un acido si trasforma in anidride ed acqua, un solfuro in base e in solfidrato? Un semplice esame delle esperienze bastò ad Arrhenius a persuadersi che di simile dissociazione, la quale in molti casi non si può escludere e che già dai chimici era stata invocata, di tale dissociazione non può trattarsi qui: giacchè sono appunto i composti più stabili all'azione del calore, sono appunto quelli che, chimicamente parlando, soffrono meno per l'azione dell'acqua, sono appunto i sali e le basi forti e i sali formati dalla loro unione quelli che presentano le eccezioni le più notevoli e le più decise. È dunque un'altra dissociazione quella di cui deve trattarsi qui: non si può trattare che della dissociazione elettrolitica. L'Arrhenius, già noto per importanti lavori nel campo dell' elettrochimica, era già prima ardente fautore di quella ipotesi emessa dal Clausius per spiegare i fenomeni di elettrolisi ottenuti con debolissime forze elettromotrici, dal Williamson nella sua classica memoria sull'eterificazione per spiegare lo scambio continuo e successivo dei diversi componenti la molecola, di quell' ipotesi per cui si ammette che i componenti delle molecole dei liquidi in generale e più specialmente poi delle sostanze in soluzione non sieno uniti strettamente fra loro, ma invece, sieno essi atomi o gruppi d'atomi, più o meno dissociati: cosicchè in una soluzione i componenti di alcune molecole abbiano una mobilità maggiore di quella dei componenti delle altre, sieno fra di loro meno strettamente legati, di guisa tale che una forza minore di quella che dal calore di formazione si giudicherebbe necessaria per separarli, possa giungere realmente a staccarli l'uno dall'altro, afferrandoli direi quasi al momento opportuno nei loro movimenti disordinati. Ammette insomma il Clausius che in ogni elettrolite, in ogni composto cioè cho in soluzione conduce la corrente e nel tempo stesso, com'è noto, si decompone, alcune delle molecole di lui sieno già più o meno completamente scisse negli joni, cioè in quelli atomi o in quei complessi di atomi che nella elettrolisi si recano agli elettrodi. L'Arrhenius non fece che dare nuova vita alla ipotesi del Clausius e del Williamson e soprattutto precisarla, darle una forma determinata che apparentemente almeno non aveva, giacchè si parlava sempre di mobilità atomica, di decomposizioni e ricomposizioni successive, di momenti più o meno opportuni per afferrare gli atomi proprio quando non erano più

attaccati, più legati, sia pure per un breve istante, fra di loro: e sin che l' ipotesi rimase sotto questa forma un po' nebulosa nessun chimico ebbe nulla ad obiettare ed anzi da tutti l'ipotesi veniva ritenuta come perfettamente plausibile, malgrado che una superficiale osservazione dimostri che nell'ipotesi di Clausius c'è il concetto d'una attuale e vera disgregazione, altrimenti non basterebbe a spiegare il fenomeno per spiegare il quale fu emessa. Ecco ora il ragionamento dell'Arrhenius: stabilita la meravigliosa analogia tra i gas e le soluzioni diluite le eccezioni alla legge di Avogadro debbono avere la stessa spiegazione: le soluzioni che offrono le maggiori eccezioni sono appunto quelle degli elettroliti e sono appunto quelle che si comportano anche in modo eccezionale rispetto alle leggi del Raoult. Dunque negli elettroliti, anche in conformità della ipotesi del Clausius, bisogna ammettere dissociazione negli joni, ma dissociazione vera, non decomposizioni e ricomposizioni, non legami più deboli ed altri artificii che a nulla servono: decomposizione vera, cosicchè, per esempio nelle soluzioni diluite di cloruro di sodio bisogna ammettere l' esistenza degli atomi liberi di cloro e di sodio gli uni in presenza degli altri, ma dagli altri separati; l' esistenza del gruppo libero SO_4 e dell' idrogeno libero nelle soluzioni di acido solforico, del bromo e del potassio liberi in quelle di bromuro di potassio e così via dicendo: o non solo bisogna ammettere questa dissociazione vera, ma bisogna anche ammettere che, in molti casi, non è una piccola frazione della sostanza disciolta che è dissociata, come supponeva il Clausius, ma invece è la maggior parte, quasi tutta: se la pressione osmotica è il doppio di quello che deve essere, se l'abbassamento molecolare del punto di congelamento e della tensione di vapore è doppio del normale, ciò vuol dire che nell'unità di volume della soluzione, non abbiamo una sola molecola, ma ne abbiam due, cioè la molecola si è scissa in due e le due parti funzionano, cineticamente, come una molecola, ancorchè l'una di esse sia un atomo solo: di qui è facile intravedere la possibilità di misurare la quantità del sale dissociato: supponete per fissare le idee di avere la soluzione di un sale la cui molecola consti di due atomi: se la decomposizione fosse completa l'abbassamento molecolare ad esempio dovrebbero esser doppio; non è doppio, ma è maggiore di quello normale; ebbene il rapporto tra l'abbassamento trovato e quello che corrisponde alla dissociazione completa

ci darà un numero che ci può indicare la frazione di sale dissociato. Data questa concezione così precisa e definita della dissociazione elettrolitica l'Arrhenius andò più oltre: se la conducibilità elettrolitica dipende dalla dissociazione più che un sale è dissociato e maggiormente condurrà e, viceversa, quanto meglio condurrà e tanto più sarà dissociato, tutto ciò che facilita la dissociazione faciliterà la conducibilità, così l' aumentata diluizione delle soluzioni, l' accrescimento della temperatura; e tutto questo egli potè dimostrare e confermare esperimentalmente: inoltre, avendo visto che aumentando la diluizione aumenta la conducibilità, egli potè stabilire che questa conducibilità tende verso un massimo; che cosa rappresenta questo massimo? evidentemente la conducibilità che avrebbe la soluzione quando il sale fosse tutto dissociato e così, in modo analogo a quello che sopra abbiamo esposto, potè dedurre, per una soluzione di concentrazione data, la frazione dissociata dell'unità di peso, ed i numeri trovati in tal modo, i coefficienti di attività, che lo dirò ancora una volta rappresentano presso a poco la quantità di sale dissociato nell'unità di peso o almeno un valore con questa in stretto rapporto, trovò concordare più che sufficientemente con quelli dedotti dalle deviazioni dalle leggi del Raoult. Inoltre egli pensò: maggiore è la dissociazione negli joni e maggiore sarà la facilità, l' attitudine a reagire della sostanza in soluzione, giacchè gli atomi o gruppi atomici sono più liberi e più facilmente possono fissarsi: un acido sarà tanto più attivo, tanto più energico quanto più è dissociato, giacchè il gruppo alogenico è già staccato dall'idrogeno, e lo stesso accade per le basi, lo stesso pei sali i quali tanto più facilmente daranno luogo a scambi quanto più saranno dissociati : quanto maggiore sarà la conducibilità elettrolitica di una sostanza e tanto più sarà chimicamente energica: e tutto questo fu splendidamente confermato dai lavori dell'Ostwald che misurò i coefficienti di affinità, di avidità degli acidi per le basi e di queste per quelli e li trovò in sorprendente armonia colla loro conducibilità elettrolitica. L'Ostwald, divenuto uno dei più ardenti fautori della teoria del Van't Hoff e doll'Arrhenius, verso la prima delle quali si era mostrato in principio assai riservato (1), cercò di eliminare tutte le difficoltà che si opponevano alla sua generale accettazione. Ciò che

(1) Ostwald—Lehrbuch des allgemeinen Chemie, T. II, pag. 726 e 727.

più sorprendeva e sorprende è che nella soluzione si possano avere ad uno stato, dirò così, latente senza che manifestino nessuna delle loro proprietà fisiche e chimiche ordinarie, dei corpi che sono ben conosciuti allo stato libero, come il potassio, il sodio, il cloro e il bromo e via discorrendo e che possano esser dissociati completamente in soluzione alcuni che, come l'acido cloridrico, sono all'azione del calore resistentissimi. A tali difficoltà obiettò ed obietta l'Ostwald essere la dissociazione elettrolitica di natura ben diversa dall' ordinaria dissociazione e concepirsi bene che gli atomi liberi e carichi fortemente di elettricità possauo godere di proprietà tanto differenti da quelle che hanno allo stato di molecola o di aggregati di molecola e senza carica elettrica, in modo da potere così stare in soluzione senza che a noi sia possibile di accorgerci della loro presenza se non prima, liberandoli dall'elettricità di cui sono carichi, li abbiamo fatti tornare allo stato ordinario sotto il quale noi li conosciamo. E per dimostrare la presenza degli joni liberi immaginò anche esperienze delle quali a lungo dovremo occuparci a suo tempo, ed altre esperienze poi invocò e immaginò per dimostrare quale cambiamento possa indurre nei corpi, anche quando si trovano allo stato ordinario di aggregati di molecole, una carica elettrica.

Non ho bisogno di farvi rilevare sin d'ora di quale importanza sia questo insieme di teorie, questo tentativo se lo volete chiamare così. Voi vedete qual luce sparga su quel fenomeno così poco comprensibile sin qui dell'elettrolisi e come spieghi mirabilmente ciò che da ogni chimico si ammetteva, che movimento elettrico e movimento chimico fossero una stessa cosa, l'uno e l'altro dipendenti dalla mobilità degli atomi; mai sin qui si era giunti a potere stabilire un tale ravvicinamento tra l'elettricità e l'affinità chimica, problema che sino dai primi passi della nostra scienza è sempre sembrato uno dei più interessanti, dalla cui soluzione si sono sempre aspettati i frutti più grandi.

Ma se strana può sembrare la dissociazione nell' acqua di composti che pur sono tanto stabili come l'acido cloridrico. e l'esistenza allo stato libero e in soluzione nell' acqua degli atomi di sodio, potassio, bromo, idrogeno e via dicendo, non meno strane a prima vista sembrano le conseguenze immediate che da tale ipotesi posson dedursi. Specialmente son dissociati, come ho già detto,

gli acidi forti e le basi forti e i sali che dalla loro unione derivano: ma allora che cosa accade quando si neutralizza una base con un acido e viceversa? idrogeno e residuo alogenico stanno da sè nell'acido, metallo e ossidrile stanno separati nella base, metallo e residuo alogenico seguitano a stare separati nella soluzione resultante: che cosa accade dunque, dal momento che tali neutralizzazioni sono accompagnate da fenomeni così vivi che ad una reazione acceunano di sicuro? Ebbene non vi è altro che formazione di acqua: o che si neutralizzi la soda coll'acido solforico o la potassa coll' acido nitricò il fenomeno è identico, non vi è unione di base con acido, di metallo con residuo alogenico, vi è sola formazione di acqua: pare strano, paradossale eppure quanti fatti confermano questo modo di vedere! mi fermerò specialmente sopra uno dei più interessanti: il calore di neutralizzazione, cioè la quantità di calore che si sviluppa quando una soluzione molecolare di un acido neutralizza la soluzione molecolare di una base, è indipendente, allorchè si tratti di acidi e basi forti, dalla natura dell'uno e dall'altro, è lo stesso qualunque sia l' acido, qualunque sia la base: è lo stesso appunto perchè identica è sempre la trasformazione che avviene, composizione dell' acqua dall' idrogeno e dall'ossidrile; e quando si fa agire un acido forte sopra un sale oppure si fanno agire due sali formati da acidi e basi forti fra di loro che cosa accade in generale? Si ammetteva una ripartizione dell'acido o degli acidi e delle basi in ragione dell'avidità e della massa, si ammettevano degli equilibri più o meno complicati: invece non accade niente: le combinazioni che si pongono a reagire erano dissociate e dissociate rimangono sino a che mutamenti fisici speciali non vengano a rompere questo equilibrio così semplice. Ed anche nella spiegazione del meccanismo generale delle reazioni chimiche questa ipotesi della dissociazione degli joni ha ricevuto e riceve applicazioni della più alta importanza: un atomo o gruppo atomico in combinazione manifesterà le sue proprietà caratteristiche solo quando dalla combinazione può separarsi come jone, solo allora avrà la potenza di reagire: onde è, ad esempio, che si potrà prevedere quando un composto contenente cloro agirà per il cloro che contiene: agirà solo quando, attraversato dalla corrente, darà il cloro come jone. Ostwald disse: quando una sostanza presenta delle reazioni anormali essa non si trova più come jone.

In tal modo ho delineato nei suoi tratti principali la teoria del Van't Hoff dell'Ostwald e dell'Arrhenius. In essa, come spero di aver dimostrato, c'è riunito tutto ciò che di più importante si è fatto in questi ultimi anni nella chimica generale. E se anche in talune parti si dovesse riconoscere che questa teoria è troppo ardita, che si è andati troppo al di là dei fatti, certo è che l'avere ravvicinati e sottoposti a leggi dei fenomeni che sembrano così disparati, l'aver potuto dedurre dai principi generali posti tante importanti conseguenze che l'esperienza ha sanzionate, tutto questa farà sempre di questo insieme di dottrine una delle più belle conquiste della scienza nostra.

Vediamo ora quali sono le esperienze che servirono al Van't Hoff per edificare la sua teoria la quale a sua volta fu origine di quella dell'Ostwald e dell'Arrhenius.

Esperienze fondamentali del Pfeffer e del De Vries sulla pressione osmotica.

Esperienze del Pfeffer.

Esaminiamo ora le esperienze fondamentali che hanno servito al Van't Hoff per stabilire quella sorprendente analogia tra le soluzioni diluite ed i gas. In queste esperienze noi dovremmo trovare la verifica completa delle leggi enunciate, vale a dire della proporzionalità tra la pressione osmotica di una soluzione e la sua concentrazione e la sua temperatura assoluta: come anche di quella estensione della ipotesi di Avogadro, per la quale volumi uguali di soluzioni aventi la stessa temperatura e la stessa pressione osmotica dovrebbero contenere lo stesso numero di molecole e di più la pressione osmotica di una soluzione dovrebbe essere uguale a quella di un gas che nello stesso volume contiene la stessa frazione del peso molecolare che, di quello della sostanza disciolta, è contenuto nella soluzione.

Sono esperienze sulla diffusione e più precisamente sull' osmosi

quelle che hanno dato occasione al Van't Hoff per fondare la sua teoria. Non starò qui a dire che cosa s'intenda per diffusione delle soluzioni e come sia difficile, a cagione della viscosità e di altre cause, di studiare con esattezza i fenomeni ad essa relativi: ed anche mi fermerò soltanto quanto è necessario sulle generalità del fenomeno analogo, dell' osmosi. Allorchè in un vaso, come questo che qui vedete, chiuso da un lato da una membrana, noi poniamo la soluzione di un sale e poi lo immergiamo nell' acqua, noi vediamo nell'interno del vaso l'acqua sollevarsi ad una determinata altezza: dell'acqua è entrata nella soluzione, del sale è uscito dal vaso chiuso colla membrana passando a traverso di essa: al fenomeno si dà il nome di osmosi e si chiama endosmosi l' entrata dell'acqua o del liquido nell'osmometro, esosmosi l' uscita del sale o del liquido. Questi fenomeni sono stati studiati, come è noto, con molta ampiezza senza tuttavia che siasi giunti a resultati molto netti: il fenomeno è di per sè molto complicato e, fermandoci anche al caso più semplice già considerato, di avere nell' interno dell'osmometro una soluzione salina e fuori dell'acqua, invece che un'altra soluzione, c'è sempre da tener conto, oltre che dell'attrazione della sostanza disciolta, o, se si vuole, della soluzione per il solvente, ancora della viscosità, del coefficiente di attrito della sostanza in soluzione; e nemmeno si può escludere una influenza speciale della natura della parete porosa. A produrre l' osmosi si sono adoperate, oltre che membrane animali e vegetali, anche dei setti porosi minerali, anche dell'albumina coagulata e in generale qualunque parete formata di sostanza più o meno permeabile all' acqua: a proposito degli ordinari fenomeni osmotici mi limiterò a notare che l'altezza osmotica, cioè l'altezza a cui si eleva il liquido nell' interno dell' osmometro varia per le soluzioni di uno stesso sale a seconda della densità loro e precisamente aumenta colla densità e quindi anche colla concentrazione delle soluzioni: inoltre era stato pure notato dal Graham che questa altezza è minore o maggiore secondo che minore o maggiore la densità, lo spessore della membrana osmogena; quanto più essa è compatta, quanto più, notisi bene, è poco permeabile al sale, quanto è minore l'esosmosi e tanto più elevata è l' altezza osmotica: minima in questo vaso poroso per pile, massima nelle membrane di albumina coagulata, in alcune membrane animali. Il caso più semplice del-

l'osmosi sarebbe quello in cui endosmosi non ci fosse: in cui la membrana fosse tanto spessa, tanto densa da non lasciar passare che l'acqua e non il sale: in tal modo sarebbe ancbe a prevedersi che lo studio del fenomeno dovrebbe riuscire assai più facile non essendoci diffusione del sale e non avendosi altro da considerare che l'attrazione della soluzione per il solvente, tutte le volte che si possa prescindere da una speciale azione della membrana. Questo caso era già conosciuto, ma limitatamente a sostanze che mal si prestano per lo studio dei fenomeni osmotici, voglio dire dei colloidi: questi, come è noto, non passano attraverso le membrane animali: ponendone una soluzione nell'osmometro si potrà avere endosmosi, ma non esosmosi.

Ora il Traube nel 1867 (1) scoprì che alcuni precipitati quando si originano al contatto di due soluzioni o di una soluzione e di un corpo solido, si possono ottenere in forma di membrane, le quali posseggono in grado eminente la facoltà d'esser permeabili all'acqua e di non esser permeabili, o di esser molto meno di quelle che sino allora si erano adoperate per studiare i fenomeni osmotici, alle sostanze in essa disciolte. Il Traube preparò tali membrane facendole depositare liberamente all'estremità di piccoli tubi di vetro: nel tubo di vetro poneva un poco di una soluzione, lo immergeva con precauzione nell'altra soluzione, la quale reagendo con la prima dava origine a un precipitato che in forma di membrana si deponeva dentro il tubetto al contatto dei due liquidi: e questi tubi servirono a lui per studiare queste membrane artificiali. Ma gli apparecchi che in tal modo si ottengono non sono certo molto adatti per studiare da tutti i lati queste membrane precipitate, giacchè esse non aderiscono al vetro che assai debolmente ed una piccola pressione è sufficiente per farle staccare. Il Pfeffer (2), Professore di Botanica allora a Basilea, a Lipsia attualmente, pensò di far deporre tali membrane sopra un recipiente, sopra una superficie a pareti forti, permeabili

(1) Traube — Experimente zur Theorie des Zellenbildung und Endosmose. Archiv f. Anatomie und Physiologie von Du Bois Reymond und Reichert 1867, pag. 87 e seguenti. La prima comunicazione del Traube su questo soggetto si trova nel Centralblatt f. medic. Wissenschaften, Anno 1865.

(2) Pfeffer—Osmotische Untersuchungen—Leipzig 1877.

però ai sali e all'acqua, ma resistenti alle pressioni ed agli urti. Un modello ci viene offerto dalla natura e precisamente dalla cellula vegetale in cui il tonoplasta, membrana perfettamente analoga a quella del Traube, è fortemente aderente, fissato alla cuticola cellulare.

Le esperienze del Pfeffer sono quelle che più principalmente hanno servito a stabilire la teoria che ci occupa e le descriveremo qui con qualche estensione. Il Pfeffer per ottenere delle cellule che rispondessero a tutti i requisiti adoperò de' vasi porosi, di quei vasi porosi che si usano per le pile: ponendo nell'interno di uno di questi vasi una soluzione p. es. di prussiato giallo e immergendo poi il vaso in una soluzione di solfato di rame o di cloruro ferrico le soluzioni dei due sali si incontrano, o a mezza strada in mezzo alla parete porosa, o nell'interno del recipiente, e una membrana di ferrocianuro di rame o di bleu di Prussia si depone: questa è la membrana che per essere permeabile all'acqua e non alle sostanze che essa può tenere in soluzione si chiama appunto semipermeabile. Descriveremo qui minutamente la preparazione di queste cellule artificiali. Si prendono dei vasi porosi da pile: il Pfeffer li adopra alti 46 mm., del diametro di 16 mm. e di pareti che abbiano uno spessore da 1 $^1/_2$ a 2 mm. Si lavano successivamente con soluzioni diluite di potassa e di acido cloridrico: poi si iniettano alla pompa completamente con acqua e quindi si fa depositare la membrana. Ma per ottenerla tale che serva allo scopo bisogna usare delle precauzioni speciali. Quando si debbono fare delle esperienze con tali cellule e specialmente, ed è quello che più ci interessa, si vuole osservare quale è la pressione che si sviluppa nel loro interno allorchè tali vasi si vogliono adoperare come osmogeni, bisogna che essi sieno perfettamente chiusi, cioè in modo che il liquido sia in contatto diretto col mercurio di un manometro ordinario o a aria libera o aria compressa. La chiusura della cellula il Pfeffer la faceva nel seguente modo (1):

(1) La figura rappresenta uno degli apparecchi che ho adoperato per alcune mie esperienze, le quali non pubblico ora avendo il Prof. Ladenburg espresso il desiderio che nessuno per adesso lavori in questo campo (Berl. Ber. 22, pag. 1226, Anno 1889). Questi apparecchi non differiscono in fondo da quelli del Pfeffer: la sola differenza sta in questo che al tubo di vetro masticato al vaso poroso è in-

al vaso poroso si masticava un tubo di vetro (fig. n. 1) il quale è alla sua volta masticato con altro di diametro più piccolo, aperto alle due estremità e portante una tubulatura laterale, in cui entra un tappo di gomma attraverso il quale passa un piccolo tubo di vetro che comunica direttamente col manometro, o che non è altro che una ripiegatura di esso: la parte superiore del tubo si può poi chiudere con un tappo di gomma in cui passa un tubicino che va a finire in punta sottilissima, la quale si tiene aperta durante il riempimento: si riempie il vaso poroso in modo che il liquido sia al contatto del mercurio del manometro, si adatta il tappo superiore e naturalmente un po' di liquido uscirà dalla punta del tubetto, che vien subito chiuso alla lampada: in tal modo si ha la cellula piena della soluzione e, quando si immerga nell'acqua e la pressione vari, ogni variazione si può leggere col manometro. La masticatura si fa in ceralacca, se non si debbono eseguire esperienze a temperature elevate, altrimenti con mastici speciali. Ciò posto dopo avere iniettato il vaso poroso per mandar via tutta l'aria, si mastica alla cellula il tubo di vetro largo ed a questo l'altro tubulato e quindi si procede alla deposizione della membrana. Quella che più si adopra è di ferrocianuro di rame ed è la preparazione di questa che descriverò. La cellula si riempie di una soluzione di solfato di rame al 3 % e poi si immerge nella stessa soluzione e vi si lascia stare per alcune ore: così vi è dentro e fuori soluzione di solfato di rame: si toglie poi dal bagno, si lava dentro replicatamente con acqua, si asciuga pure dentro con un po' di carta da filtro, si fa asciugare un poco anche di fuori e, quando è sempre un po' umida, si pone nel suo interno una soluzione di prussiato giallo al 3 % e si immerge di nuovo nella stessa soluzione di solfato di rame: vi si lascia stare da 24 a 48 ore e poi si procede alla chiusura lasciando dentro la soluzione di prus-

(fig. n. 1.)

nestato direttamente il braccio del manometro. Gli apparecchi furono egregiamente costruiti dal Dr. Almachilde Gazzarrini, il quale insieme con me ha lavorato e lavora in queste ricerche ed a cui porgo qui vivissimi ringraziamenti.

siato giallo: allora, poichè la forza osmotica della soluzione di prussiato giallo è maggiore di quella della soluzione di solfato di rame, si sviluppa una certa pressione: dopo altre 48 ore si apre l'apparecchio e si prova con una soluzione di prussiato giallo e di nitro (3 % prussiato, 1 ½ % nitro) tenendo sempre al di fuori l'altra soluzione: in tal modo si sviluppa una pressione di circa tre atmosfere: aumentando la quantità di nitro si hanno pressioni aucor più forti e così la cellula si può provare, avanti di adoperarla, per esser certi che resisterà alla pressione a cui si vuol sottoporre. Gli apparecchi che qui vedete sono appunto preparati in tal modo: pel solito si adoperano le membrane di ferrocianuro di rame: si possono però adoperare anche quelle di bleu di Prussia e di fosfato di calce: le prime si preparano in modo perfettamente analogo, solo che invece della soluzione al 3 % di solfato di rame se ne adopera una all' 1 ½ di cloruro ferrico: le seconde si ottengono adoperando soluzioni al 3 % di cloruro calcico e soluzioni al 6 % di fosfato disodico a cui si aggiunge un po' di bicarbonato sodico: queste ultime hanno il vantaggio che vi si può operare con liquidi alcalini, il che non può farsi con quelle di ferrocianuro.

Debbo notare che qualche volta non riesce di preparare delle cellule che possano servire: facendo l'esperienza si vede o che la pressione che si stabilisce è piccola o che, dopo essere arrivata ad un'altezza determinata, la colonna di mercurio discende, o che vi è una permeabilità assai grande anche per la sostanza disciolta.

Supponendo di avere ottenuta una buona cellula, se, dopo averla riempita e chiusa con tutte le precauzioni, noi la immergiamo nell'acqua facendo in modo, possibilmente, che nell'acqua, tenuta a temperatura costante, stia immerso anche il manometro, per non avere variazioni dipendenti dalla temperatura, si vedrà innalzarsi il mercurio e dopo un certo tempo la pressione si manterrà stazionaria; questa sarà la pressione osmotica che in taluni casi può essere grandissima: alla temperatura ordinaria una soluzione di zucchero all'1 per 100 sviluppa una pressione di 54 c. di mercurio, una al 6 per 100 una pressione di 307 c. ossia quattro atmosfere, e una soluzione di nitro all'1 per 100 dà già una pressione di 178 cent. ossia di più che due atmosfere.

Il fenomeno è perfettamente analogo, almeno per quanto possiamo vedere, a quelli ordinarii di osmosi: soltanto la membrana

si è potuta ottenere quale si è detto in principio, vale a dire tanto spessa, tanto densa (inteso lo spessore e la densità in un certo senso speciale) da esser soltanto permeabile all'acqua e non alle sostanze in essa disciolte: in realtà il Pfeffer (Osmotische Untersuchungen, pag. 48) trovò che le membrane di ferrocianuro di rame sono assolutamente impermeabili per la gomma e per la destrina, ma questi sono colloidi: per le soluzioni di zucchero al 5 per 100 impermeabili completamente, al 10 per 100 un po' di zucchero passa: al contrario il cloruro e il nitrato potassico attraversano più facilmente queste membrane, sebbene in realtà nelle esperienze ordinarie le quantità che passano sieno quasi trascurabili.

Il Pfeffer nella parte fisica delle sue esperienze si propose di esaminare tre fenomeni principalmente: 1. misurare la quantità di acqua che attratta, diciamo così, dalla soluzione passa dentro la cellula: a questo scopo si adopra uno di questi vasi porosi preparato nel modo anzidetto, al tubo del quale è annesso un tubicino graduato di un diametro di mm. 1, 5, col quale può apprezzarsi un aumento di volume di un millimetro cubo e mezzo: 2. misurare la filtrazione sotto pressione, cioè la quantità d'acqua che, esercitando una determinata pressione dentro la cellula, viene spinta fuori nell'unità di tempo: a questo scopo si adopera l'apparecchio che qui vedete (fig. N. 1) in connessione con un altro in cui si può, mediante una pompa premente, esercitare una certa pressione; dai movimenti del mercurio in un tubo capillare si può valutare l'acqua che se ne è andata via e che da quello è stata rimpiazzata: 3. finalmente poi misurare la pressione osmotica, cioè, lo dirò ancora, la pressione che si stabilisce quando una cellula preparata nel modo che qui vedete e riempita di soluzione s'immerge nell'acqua, pressione osmotica che secondo il Pfeffer (Osmotische Untersuchungen, p. 14) altro non rappresenta che lo stato di equilibrio fra la corrente endosmotica e la corrente che, sotto pressione, dovrebbe uscire dalla cellula. Dirò brevemente a proposito delle due prime esperienze, che quando le membrane erano buone, la quantità d'acqua che entrava nell'apparecchio era piccolissima: si trattava di pochi millimetri cubi cosicchè la concentrazione delle soluzioni non veniva a variare che di pochissimo ed anche assai piccola era la quantità che si poteva far filtrare a traverso la membrana esercitando una pressione nell'interno dell'apparecchio: si misurava la quantità totale d'acqua che usciva in

un dato tempo quando si vedeva che, mantenendosi costante la pressione, non si muoveva più il mercurio nel tubo che serviva a indicare appunto la quantità d'acqua che usciva; vide in tal modo il Pfeffer, come sopra ho accennato, che la quantità d'acqua che passava nella filtrazione sotto pressione è piccolissima, pochi millimetri cubi anche per pressioni assai forti, due o tre atmosfere; considerando i due fenomeni come antagonisti sembra naturale che vi debba essere un equilibrio quando le esperienze si fanno in vaso chiuso dal manometro; debbo inoltre notare come il Pfeffer trovò che la quantità d'acqua, piccolissima, che esce è proporzionale alla pressione ed inoltre che la quantità d'acqua che entra è sino a un certo punto proporzionale alla concentrazione delle soluzioni e finalmente, debbo dirlo sin d'ora, sono le soluzioni che attirano maggior quantità d'acqua quelle che sviluppano poi una maggior pressione osmotica. Tutto questo mi interessava notare per le considerazioni che svolgerò in seguito.

Veniamo ora alla parte che più direttamente ci interessa, alla considerazione della pressione osmotica. È per essa che dovremmo trovare, per le soluzioni diluite, vere le leggi di Mariotte, di Gay-Lussac, di Avogadro. Come si determina ho già detto e non vi tornerò sopra. Cominciamo a studiare la proporzionalità fra la concentrazione delle soluzioni e la loro pressione osmotica: nelle piccole tabelle che seguono sono riportati tutti i numeri necessari.

Esperienze con zucchero di canna (1) t = 13,5°—14,7°.

c	O	O'	(MO)	$\frac{MO}{c}$	$\frac{(MO)}{c}$
1	53,5	47,2	1	53,5	1
2	101,6		1,90	50,8	0,95
2,74	151,8		2,65	55,4	0,97
4	208,2		3,89	52,1	0,97
6	307,5	267,9	5,71	51,3	0,95

Esperienze con gomma arabica t = 15,2°—16,1°.

1	7,1	6,7	1	6,85	1
6	27,5	24,3	3,75	4,32	0,60
18	120,0	118,4	17,28	6,63	0,91

Esperienze con nitrato potassico t = 12,6°—13,2°.

0,80	130,4	—	1	163	1
0,86	147,5	—	1,13	171,5	1,05
1,43	218,5	—	1,68	152,8	0,93
3,30	436,8	—	3,35	132,4	0,81

(1) In queste tabelle *c* rappresenta la concentrazione ossia il peso di sostanza che si trova con 100 gr. d'acqua: *O* ed *O'* le pressioni osmotiche, espresse in centimetri di mercurio, rispetto a due cellule diverse di ferrocianuro di rame;

È facile il vedere che, se le cose vanno abbastanza bene per lo zucchero non vanno però affatto per la gomma e nemmeno per il nitrato potassico. E del resto il Pfeffer si era limitato a osservare che la concentrazione delle soluzioni e la loro pressione osmotica variano nello stesso senso, ma che una proporzionalità assoluta non c'è, e, sempre secondo il Pfeffer, non ci può essere.

Vediamo ora la legge di Gay-Lussac. L' esame diretto delle esperienze del Pfeffer ci dice solamente questo: che, tutto il resto stando fermo, la pressione osmotica aumenta di piccole quantità aumentando la temperatura: egli parla di questo aumento della pressione come di cosa molto piccola, ma nondimeno evidente e da non potersi attribuire a errori di osservazione: esaminiamo le esperienze, comparando naturalmente per ogni soluzione quelle fatte con una stessa cellula. Per lo zucchero le esperienze sono state eseguite tutte con soluzioni all' 1 % (1):

Temperatura	Altezza osmotica trovata	Altezza osmotica calcolata	Rapporto $\frac{T}{O}$
14,2—287,2	51,0	51	5,63
32 —305	54,4	54,2	5,61
6,8—279,8	50,5	50,5	5,54
13,7—286,7	52,5	51,7	5,46
22,0—295	54,8	53,2	5,38
15,5—288,5	52	52	5,54
36 —309	56,7	55,6	5,45

(MO) la pressione osmotica (O per le soluzioni di zucchero e di nitrato potassico, media per quelle di gomma) riferita alla pressione più piccola presa come unità; $\frac{MO}{c}$ il rapporto fra la pressione osmotica espressa in centimetri (O oppure media) e la concentrazione; $\frac{(MO)}{c}$ il rapporto stesso ma riferito alla pressione ridotta (MO). Le tabelle sono tolte quasi integralmente dall'opuscolo del Pfeffer. Osmotische Untersuchungen, pag. 81, 82, 109 e seg.

(1) Nella colonna *temperatura* il primo numero esprime le ordinarie temperature: il secondo le temperature assolute T=273+t. Le pressioni osmotiche calcolate sono state ottenute prendendo come base, per ogni serie di esperienze, la pressione osmotica, che si riferisce alla temperatura più bassa ed ammettendo la proporzionalità richiesta dalla legge di Gay-Lussac. I numeri che mi hanno servito per queste tabelle si trovano alle pag. 85 e 115 dell'opuscolo del Pfeffer.

Per le soluzioni di gomma arabica il Pfeffer ne adoperò una al 14 %:

13,3—286,3	69,9	69,9	4,09
36,7—309,7	72,4	75,6	4,28

Vediamo anche le soluzioni di tartrato sodico potassico: ne furono studiate una all'1 %, l'altra al 0,6%:

	Temperatura	Press. osmotica trovata	Press. osmotica calcolata	Rapporto $\frac{T}{O}$
1 %	12,4—286,4	147,6	147,6	1,94
	36,6—309,6	156,4	159,5	1,98
0,6 %	12,4—285,4	91,6	91,6	3,12
	14,2—287,2	90,0	Esperienza finale (1)	
	37,3—310,3	93,3	99,6	3,15

E facile accorgersi che queste esperienze di per se sole non proverebbero molto: in primo luogo sono state eseguite a temperature vicinissime: malgrado questo le differenze trovate sono qualche volta assai grandi come ad esempio per le soluzioni di tartrato sodico-potassico, dove sopra una variazione assoluta di 9 centimetri si ha una differenza di tre centimetri tra il calcolato ed il trovato: peggio ancora per la gomma dove la differenza tra il calcolato ed il trovato è uguale alla differenza di pressione trovata per le due temperature estreme; ed anche per le soluzioni di zucchero, che sono quelle che si prendono come tipo, sopra una differenza totale di 4 centimetri abbiamo una divergenza di un centimetro e mezzo. Come si vede se altro non ci fosse tutto questo sarebbe ben poco per stabilire una legge che del rimanente il Pfeffer non pensò mai a dedurre: ed il Van't Hoff stesso dice che le esperienze non sono assai minuziose per permettere di valutare giustamente la grandezza dell'aumento della pressione osmotica colla temperatura: certo è che, tenuto conto di tutto, i valori trovati differiscono troppo da quelli calcolati.

(1) Questa esperienza è meno attendibile perchè fu eseguita dopo tutte le altre (dopo sette giorni) per vedere se la concentrazione della soluzione aveva cambiato.

Passiamo finalmente alla legge di Avogadro. Tutti i sostenitori della teoria dicono che per base dei confronti si debbono prendere le soluzioni di zucchero; è un composto che si può ottenere facilmente assai puro, non è un colloide, non è un elettrolite, e nemmeno è una sostanza che in altro modo possa dissociarsi in seno all'acqua. Consideriamo una soluzione di zucchero all'1 $^0/_0$; la sua pressione osmotica alla temperatura di 0° sarebbe 49,3 cent. di mercurio prendendo per base la pressione di 50,5 cent. a 6,8°: ora per soluzione all' 1 $^0/_0$, si intende quella che contiene 1 gr. di sostanza per 100 d' acqua secondo il Pfeffer: quindi, tenuto conto della densità dello zucchero, approssimativamente 1 gr. di zucchero verrebbe a esser contenuto in c.c. 100,6 di soluzione: e poichè il peso molecolare dello zucchero è 342, in 100,6 c.c. c'è una quantità corrispondente a $\frac{1}{342}$ del peso molecolare: vediamo ora quale deve essere la pressione a 0° dell'idrogeno quando è di tale densità che in 100,6 c.c. sia contenuta la 342^a parte del peso molecolare, cioè $\frac{2}{342}$. L' idrogeno alla pressione di 760 mm. e a 0° pesa gr. 0,08956 per litro: invece la concentrazione di cui sopra (gr. 0,005848 per c.c. 100,6) corrisponde a gr. 0,0581 per litro tenuto conto che la pressione pei gas è proporzionale alla densità si avrebbe per questo idrogeno una pressione di 49,3 cent. di mercurio: accordo a vero dire meraviglioso e che naturalmente deve colpire: facendo i calcoli anche per temperature diverse e confrontando cioè i valori trovati esperimentalmente per la pressione osmotica con quelli che per l' idrogeno si ottengono mediante la formola 49,3 (1+0,00367t) si trova pure un accordo soddisfacentissimo. Ed un buon accordo troviamo pure per il nitro: KNO_3, il cui peso molecolare è 101: facendo i calcoli si trova, poichè la densità di questo sale è = 2, 1, che 1 gr. di esso è contenuto in c. c. 100,47 di soluzione; la pressione osmotica è 178,4 a 15,8°: ora dell'idrogeno alla stessa condensazione sarebbero contenuti gr. 0,1971 in un litro, a cui corrisponderebbe a 0° la pressione di 167,3, a 15,8° la pressione di 177 cent. di mercurio: anche qui, accordo completo tra l'esperienza e il calcolo: il guaio è in tal caso che l'accordo non dovrebbe esserci : di qui naturalmente verrebbe ancora che soluzioni equimolecolari di zucchero e nitro debbono avere la stessa pressione osmotica. Per il solfato potassico troviamo, in

modo perfettamente analogo, che per una soluzione all'1 $^0/_0$ e alla temp.[a] di 15,5 la pressione osmotica è di 191,9: per l'idrogeno alla stessa concentrazione (la 174[a] parte del peso molecolare in c. c. 100, 38) e alla stessa temperatura la pressione dovrebbe essere di 102,6: in altri termini la pressione osmotica trovata sarebbe quasi doppia di quella calcolata: questo nel caso di un gas accennerebbe a una dissociazione. Delle altre esperienze del Pfeffer non si può tener conto, attesochè si trattasse di sostanze di peso molecolare non ben certo come la gomma e la destrina.

Le esperienze dunque ci dicono questo: lo zucchero e il nitro in soluzione all'1 $^0/_0$ manifestano una pressione osmotica uguale a quella ordinaria dell'idrogeno allo stesso stato di condensazione molecolare: in altri termini volumi uguali di idrogeno e di soluzioni di nitro e zucchero, che contengono quella stessa frazione di peso molecolare, hanno la stessa pressione alla stessa temperatura : ammessa la proporzionalità della pressione colla concentrazione possiamo estendere la legge e dire che volumi uguali di idrogeno e di soluzioni di zucchero e di nitro che contengono la stessa frazione del peso molecolare hanno alla stessa temperatura la stessa pressione osmotica; quindi la legge di Avogadro estesa alle soluzioni e la coincidenza numerica della pressione osmotica e della pressione ordinaria.

Una obiezione che si presenta subito alla mente è questa: che tale legge fondamentale siasi dedotta da due sole esperienze: nondimeno questa obiezione non avrebbe grande valore, giacchè per altre vie si è dimostrato, come vedremo tra non molto e precisamente dal De Vries , che la stessa pressione osmotica dello zucchero la posseggono, in una determinata cellula, quasi tutti i composti organici, quando la concentrazione delle soluzioni si esprime in molecole o in parti di molecole e si prendono soluzioni della stessa concentrazione, in altri termini equimolecolari. La difficoltà più grave, e che mi sembra fondamentale, è un'altra: qui si tratta di valori assoluti della pressione osmotica, non di valori relativi. Ora io ho già detto che delle membrane, che più o meno possiedono le proprietà di quelle studiate dal Traube, ve ne sono diverse: prima di tutte il tonoplasto vegetale, poi quelle di ferrocianuro di rame, di bleu di Prussia, di fosfato di calcio. Ora è noto, dietro le esperienze del Pfeffer e del De Vries, che la pressione

òsmotica che si sviluppa dipende dalla qualità della membrana: ritorna qui quello che aveva detto il Graham; più la membrana è atta a impedire il passaggio delle sostanze disciolte nell'acqua e tanto maggiore è l'altezza osmotica, l'endosmosi iu confronto all' esosmosi : nel caso di membrane pochissimo permeabili, e tali che non permettano l'entrata che di piccolissime quantità d'acqua , la pressione osmotica sarà tanto più elevata quanto più è impermeabile la membrana. Delle tre membrane artificiali quella che dà luogo a una maggiore pressione osmotica è senza dubbio quella di ferrocianuro di rame : al contrario la membrana di fosfato di calcio sviluppa la pressione minima.

Confrontando soluzioni all' 1 $^0/_0$ di zucchero a temperature uguali o quasi, si hanno i seguenti numeri:

Ferrocianuro di rame	T = 13,5°	—	O = 47,2 — 53,5 cent.
Bleu di Prussia	„ 13,2°	—	„ = 37,3 -- 40,2 cent.
Fosfato di calce	„ 15,2°	—	„ 36,1 cent.

Dal vedere che la maggior pressione osmotica si raggiunge colla membrana di ferrocianuro di rame, che è quella che meno permette l'esosmosi, si potrebbe credere di essere autorizzati ad ammettere che è la migliore, è la membrana tipo: ma innanzi tutto non si può escludere anche a priori che una membrana migliore non possa esistere, una membrana ad es. che non permette l' esosmosi nemmeno per soluzioni di zucchero al 10 $^0/_0$, nemmeno per soluzioni concentrate di nitrato e solfato potassico : ma di più noi sappiamo positivamente che la membrana naturale delle cellule vegetali, il tonoplasto, deve dare e dà luogo a pressioni osmotiche assai maggiori. Quindi mi sembra che l'esempio addotto provi troppo. Se la legge di Avogadro si verifica in quel senso che abbiamo detto sopra per le membrane di ferrocianuro di rame (o per dir meglio per una di queste membrane, e nemmeno per quella che dà i valori più alti) essa non potrà, non dovrà più verificarsi per il tonoplasto vegetale ad esempio e per altre membrane che diano luogo a pressioni osmotiche anche maggiori. Ed il Pfeffer stesso dice queste parole che qui credo utile di riportare (1): l'azione osmo-

(1) Pfeffer—Loco citato—pag. 179.

tica dello zucchero nella membrana di ferrocianuro non è affatto una misura della sua azione osmotica nella membrana plasmica, la quale effettivamente darebbe origine a valori considerevolmente più elevati: e lo stesso dice il De Vries (1), il quale anzi ricorda il passo del Pfeffer citato sopra e alla sua volta trova, è inutile qui il dire come, che una soluzione all'1 % di nitrato potassico dà origine, nelle membrane del protoplasma di certe cellule speciali, ad una pressione di circa tre atmosfere, mentre la pressione determinata dal Pfeffer sarebbe poco più di due.

Di più mentre secondo le esperienze del Pfeffer una soluzione di K_2SO_4 contenente la decima parte del peso molecolare in un litro, ha una pressione osmotica di 192,6 cent., secondo le esperienze del De Vries l'avrebbe invece di 251,3. E, venendo finalmente allo zucchero, il De Vries fa notare che prendendo la media delle esperienze del Pfeffer, si giunge a una pressione di circa 172 cent. di mercurio per una soluzione contenente in un litro la decima parte del peso molecolare, mentre secondo le sue esperienze la pressione dovrebbe essere di 258 cent. di mercurio. Prendendo questo valore è inutile il dire che non c'è nemmeno da pensare alla estensione della legge di Avogadro. E notisi inoltre che anche il tonoplasto delle cellule vegetali dà origine a pressioni che variano da pianta a pianta ed il De Vries crede che le pressioni sopra notate pecchino piuttosto per difetto che per eccesso.

In conclusione: le esperienze del Pfeffer non ci dimostrerebbero di per se sole che soluzioni contenenti in uguale volume lo stesso numero di molecole (lo stesso multiplo o summultiplo del peso molecolare) hanno alla stessa temperatura la stessa pressione osmotica. Ammesso pure che ciò sia esatto, come vedremo che è realmente, non risulta in nessun modo dalle esperienze del Pfeffer che la pressione osmotica di una soluzione di una data concentrazione sia, alla stessa temperatura, uguale a quella ordinaria di un gas che nell'unità di volume contiene lo stesso numero di molecole, o, in altri termini, lo stesso multiplo o summultiplo del peso molecolare che della sostanza disciolta è contenuto nell'unità di volume della soluzione. E questo perchè la pressione osmotica, a una data temperatura e per una

(1) De Vries — Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft— Pringsheim's Jahrb. XIV—pag. 531.

soluzione di una data concentrazione, è diversa a seconda della diversità delle cellule che impieghiamo. E poichè tale estensione della legge di Avogadro è fondata esclusivamente sulle esperienze del Pfeffer così io credo che queste non siano in nessun modo sufficienti per autorizzarla.

Esperienze del De Vries sopra i coefficienti isotonici.
(Esperienze confermative del Donders, del Hambuger e del Soret)

Una dimostrazione assai più comprovante che la legge di Avogadro si avvera per le soluzioni diluite in correlazione colla pressione osmotica, noi la troviamo nelle esperienze del De Vries, attualmente Professore di Botanica ad Amsterdam. Anche qui sono esperienze di fisiologia vegetale e precisamente gli studi che il De Vries fece nel 1884 sopra i fenomeni della turgescenza quelli che poi hanno servito a stabilire, a confortare la teoria del Van't Hoff, specialmente, come ho accennato, in ciò che riguarda la prima parte, dirò così, della legge di Avogadro. Il De Vries invece di impiegare le cellule artificiali del Traube o del Pfeffer rivolse la sua attenzione direttamente alle cellule vegetali e ai fenomeni osmotici che si originano quando le cellule si trovano immerse in un liquido. La cellula vegetale noi la possiamo considerare come perfettamente analoga a un vasetto poroso del Pfeffer, chiuso però da tutte le parti dalla membrana semipermeabile: il succo cellulare, il protoplasma, sta rinchiuso in un sacchetto, in una vescichetta che è, come ho già detto, per eccellenza semipermeabile e che sarebbe la membrana precipitata del Pfeffer: questa membrana semipermeabile o tonoplasto sta aderente fortemente alla corteccia della cellula, la quale è permeabile all' acqua e alle soluzioni e soltanto, come è noto, dalla parte esterna degli organi è ricoperta dalla cuticola che dall'acqua non si lascia facilmente attraversare. Il succo cellulare è una soluzione acquosa dal 2 al 3 °/₀ di concentrazione; talvolta colorata e che, oltre la sostanza colorante quando c'è, contiene del glucosio, del malato di potassio e di calcio e altri sali in organici. Il tonoplasto o membrana semipermeabile è sottilissimo ed è anche di un'estrema flessibilità ed elasticità, cosicchè esso accompagna tutti i movimenti del succo cellulare: se questo si contrae, si ristringe un poco, anche il tonoplasto si contrae e con-

traendosi si distaccherà dalla scorza della cellula e assumerà una forma più o meno sferica. Se si dilata, la vescichetta si dilaterà e verrà a premere fortemente contro essa corteccia. Ripeto: si ha una cellula del Pfeffer perfettamente chiusa.

Ora che cosa accade se poniamo una di queste cellule nell' acqua o in una soluzione? Bisogna distinguere diversi casi: se la poniamo in una soluzione la cui pressione osmotica è uguale a quella del succo cellulare (isotonica) non avremo niente e l'equilibrio osmotico si stabilirà; se invece nell'acqua o in una soluzione a pressione osmotica minore (ipoisotonica), dell' acqua in quantità trascurabile sarà attratta nell'interno della cellula e questa tenderà a dilatarsi, ma nella sua dilatazione sarà impedita dalla corteccia della cellula ed anche in questo caso il fenomeno non si potrà facilmente avvertire: ma se invece la soluzione ha pressione osmotica maggiore (iperisotonica) di quella del succo cellulare avverrà il fenomeno inverso, vale a dire dell'acqua uscirà dalla cellula per passare nella soluzione esterna: il tonoplasto si contrarrà, contraendosi si staccherà dalla corteccia cellulare. Ora questo fenomeno è facilmente visibile colle cellule il cui succo è colorato: facendo opportune preparazioni al microscopio il tessuto cellulare ci appare come la riunione di tante cellule tetragonali, o pentagonali, o esagonali separate l'una dall'altra e limitate dalla corteccia, e tutto l'interno colorato: nel caso che la soluzione in cui si immerge il preparato prima di osservarlo al microscopio sia isotonica o ipoisotonica a quella che costituisce il tonoplasto nessun fenomeno sarà visibile: ma se invece è iperisotonica allora un fenomeno apparentissimo si potrà subito apprezzare e precisamente si vedrà che nelle diverse cellule il tonoplasto si distacca dalla corteccia e mentre prima tutte le cellule ci apparivano colorate e delimitate da questa, non appena il fenomeno, la plasmolisi come si chiama, prende origine, subito si vede agli angoli da principio, e poi di mano in mano invadere quasi tutta la cellula il liquido incoloro della soluzione ed il tonoplasto va sempre restringendosi, facendosi sempre più piccolo, assumendo una forma più o meno sferica e così lo spazio colorato diminuisce e cresce invece quello che la soluzione viene ad occupare. In tal modo il De Vries potè studiare i fenomeni osmotici nelle cellule vegetali. Egli partendo dal concetto che la forza osmotica del contenuto cellulare non

fosse altro che la somma delle attrazioni che i suoi componenti esercitano sull' acqua, e che per ciascuno di essi tale attrazione dipendesse da due fattori, la sua quantità e la sua affinità per l'acqua, si propose di studiare e valutare appunto questa affinità che in soluzione diluita, secondo il suo concetto, deve riguardarsi come una grandezza costante e deve potersi rappresentare con numeri semplici. È questo numero che il De Vries chiama *coefficiente isotonico* (da *isos* uguale e *tonos* pressione) e che rappresenterebbe, secondo il suo modo di esperimentare e di calcolare, la grandezza relativa dell' attrazione della molecola di una sostanza disciolta per l'acqua. Nelle esperienze del De Vries non si tratta di misure assolute della pressione osmotica, giacchè quella del succo cellulare è diversa a seconda delle piante naturalmente e non si può in molti casi determinare che con approssimazione assai grossolana: si tratta dunque di misure comparative ed in tal caso, adoperando per una serie di esperienze sempre cellule della stessa pianta, è evidente che i numeri che si trovano sono indipendenti dall'azione particolare del tonoplasto e del succo cellulare, almeno dentro certi limiti. Ecco ora come il De Vries determinò questi suoi coefficienti isotonici. Egli prese come punto di partenza per le sue ricerche l' attrazione di una sostanza, scelta a caso, per l'acqua e precisamente scelse come sostanza di confronto il nitrato potassico, e misurò l'attrazione, l'affinità degli altri corpi per l'acqua in relazione all'attrazione, all'affinità del nitrato potassico presa come unità. I coefficienti isotonici del De Vries non rappresentano altro che le concentrazioni, espresse in frazioni del peso molecolare nell' unità di volume, alle quali diverse sostanze hanno la stessa pressione osmotica, cioè, esperimentalmente, alle quali sono capaci di cominciare a produrre i fenomeni della plasmolisi in una stessa cellula: e, venendo a particolarità maggiori, i coefficienti isotonici non sarebbero altro che i rapporti tra le concentrazioni isotoniche delle soluzioni delle diverse sostanze e di quella del nitrato potassico. Però invece di prendere come unità il coefficiente del nitro fatto uguale ad 1, si prende invece questo coefficiente fatto uguale a 3. Mi spiegherò meglio: il De Vries esprime sempre le concentrazioni in frazioni del peso molecolare in un litro. Esperimentalmente trova i *Salpeterwerthe*, vale a dire la concentrazione espressa in grammi-molecole che deve avere una soluzione di nitro per essere

isotonica con una soluzione contenente in generale 0,1 di molecola per litro (Loco citato, pag. 431): egli trova che

la stessa pressione osmotica di una soluzione di sostanze organiche contenente 0,10 di molecola in un litro è dato da una soluzione contenente	*0,066* di KNO_3 in un litro
Id. id. (*di sali alcalini con un atomo di metallo, terre alcaline con un solo radicale acido*) id. id.	*0,10* id. id. id.
Id. id. (*di sali alcalini con due atomi di metallo, terre alcaline con due radicali acidi*)	*0,133* id. id. id.
Id. id. (*di sali alcalini con tre atomi di metallo*).	*0,166* id. id. id.

Di qui si vede che prendendo per base il nitrato potassico, i coefficienti isotonici vengono ad essere espressi in numeri interi solo quando si pone la concentrazione della soluzione contenente un decimo di molecola in un litro=3 invece che uguale all'unità. In altri termini il De Vries pone=3 l' attrazione della molecola di nitrato potassico per l'acqua e quindi le attrazioni dello altre sostanze da lui studiate vengono ad essere espresse dai numeri 2 -3—4 e 5.— Venendo ora alla parte esperimentale il metodo per determinare i coefficienti isotonici non presenta grandi difficoltà. Si fa un preparato microscopico adatto, adoperando cioè quelle cellule colorate che si è visto che corrispondono meglio, e si preparano poi delle soluzioni di diversa concentrazione della sostanza da studiarsi e di una che si prende come termine di confronto, cioè per maggior semplicità del nitrato potassico: facendo in modo che le concentrazioni differiscano in limiti assai ristretti una dall'altra si troverà una soluzione di concentrazione tale che non produce nessun fenomeno e un'altra un poco più concentrata che comincia a dare origine alla plasmolisi: tra le due sta quella isotonica col succo cellulare. Quanto più i limiti sono ristretti e tanto più il valore trovato sarà giusto: secondo il De Vries si può apprezzare una differenza corrispondente a 0,1 $^0/_0$ di KNO_3: si trova poi quale è la concentrazione isotonica della soluzione di sal nitro: il quo-

ziente della concentrazione del sal nitro per quella dell'altra soluzione moltiplicato per 3 dà il coefficiente isotonico. In tal modo il De Vries determinò questi valori e trovò, come implicitamente ho già fatto osservare, che gruppi di sostanze analoghe hanno lo stesso coefficiente isotonico, il che non vuol dire altro che, per sostanze analoghe, soluzioni aventi la stessa concentrazione molecolare, contenenti cioè il peso molecolare nell' unità di volume (peso molecolare in 10 litri nelle esperienze del De Vries) hanno la stessa pressione osmotica. E questa non sarebbe altro che la legge di Avogadro, soltanto limitata a determinati gruppi. Ho già accennato che le sostanze organiche, tutte quasi senza eccezione, hanno lo stesso coefficiente isotonico: invece i sali hanno coefficienti isotonici superiori : alcuni hanno lo stesso coefficiente che il sal nitro, altri maggiore ancora : il che vorrebbe dire, tenuto conto del metodo, che le sostanze organiche sono quelle che in soluzione molecolare hanno la più piccola pressione osmotica : invece i sali hanno pressioni maggiori, che più o meno si allontanano da quella che vien ritenuta come normale. Ciò posto , come ebbi occasione di accennare precedentemente, se la legge di Avogadro non risulta delle esperienze del Pfeffer, risulterebbe assai chiaramente da quelle del De Vries: o per dir meglio da queste esperienze risulta chiaramente che anche questo della pressione osmotica è un fenomeno molecolare, come quello degli abbassamenti dei punti di congelamento e delle tensioni di vapore. Ed essendo proprietà molecolare si potrà anche essa impiegare per la determinazione dei pesi molecolari, la qual cosa ha fatto con ottimi resultati il De Vries : come si può ben comprendere, il metodo è specialmente applicabile alle sostanze organiche.

Altre esperienze del De Vries confermano anche quella così detta legge di Mariotte, vale a dire la proporzionalità della concentrazione e della pressione osmotica : egli trovò che esperimentando con cellule differenti, il cui succo naturalmente ha differenti pressioni osmotiche, le concentrazioni per soluzioni di sostanze diverse si mantenevano proporzionali: variavano in modo assoluto, ma i rapporti, cioè i coefficienti isotonici, non variavano. Altre esperienze che confermano l'analogia delle soluzioni e dei gas in riguardo alla così detta legge di Gay-Lussac sarebbero quelle del So-

ret (1) il quale trovò che nel modo stesso che in una massa gassosa se c'è ineguaglianza di temperatura, la parte più calda è la meno densa, così avviene per le soluzioni: solamente a causa della lentezza nella diffusione, è necessario attendere gran tempo perchè l'equilibrio sia raggiunto. Il Van't Hoff, spingendo ancora l' analogia, basandosi sulla formola che vale pei gas $D_2 : D_1 :: \alpha + t_1 : \alpha + t_2$, essendo D_1 e D_2 le densità di un gas alle temperature t_1 e t_2 e α il denominatore del coefficiente di dilatazione, volle calcolare, se per le soluzioni si aveva un uguale valore di α: trovò, per soluzioni di solfato di rame a 20° e a 80° il valore medio di 228 invece che di 273 come è pei gas: ma pur troppo se questo numero non è lontanissimo dal vero, altri che se ne possono dedurre dalle esperienze del Soret sono del tutto inattendibili. Sta bene che ciò non provi nulla contro le analogie, come osserva il Van't Hoff, perchè questi numeri non possono esser molto precisi: ma certo però non provano nulla nemmeno in favore. Un altro appoggio, sempre in riguardo della legge di Gay-Lussac, sarebbe dato dalle esperienze del Donders e del Hamburger (2) che esperimentarono in modo analogo a quello del De Vries adoperando però cellule animali (globuli del sangue) e trovarono che soluzioni le quali erano isotoniche a una data temperatura (0°) si mantenevano tali anche ad altra temperatura (34°): il fenomeno sarebbe analogo a quello presentato dai diversi gas che avendo ad una data temperatura una pressione uguale, seguitano ad averla anche quando la temperatura varia nello stesso modo per tutti.

In conclusione mi sembra di poter dire che a rigor di logica questo solo si può ricavare dalle esperienze del Pfeffer, del De Vries e degli altri: che la pressione osmotica é una quantità la cui grandezza assoluta, anche per una soluzione di una data concentrazione e a una data temperatura, non è stata determinata nè può esser determinata visto che varia da cellula a cellula e che non sappiamo, supposto pure che ci sieno ragioni per preferire una cellula ad un' altra, quale sia quella che real-

(1) Soret—Archives des Sciences phys. et nat. (3) II, 48. Anno 1879—Annales de Chimie et de Physique (5) XXII, 293. Anno 1881.

(2) Onderzoekingen gedaan in het. physiologisch. Laboratorium des Utrecht sche Hoogeschool, (3) IX, 26.

mente merita la preferenza: prendendo la pressione osmotica come grandezza variabile da apparecchio a apparecchio si può ammettere che esiste una proporzionalità più o meno approssimata tra questa pressione e la concentrazione delle soluzioni: come puro si può ammettere che, variando la temperatura, la pressione osmotica cresca di una piccola frazione presso a poco costante per ogni grado e quindi che sia, sempre molto all'ingrosso, proporzionale alla temperatura assoluta: inoltre che essa è una proprietà molecolare paragonabile in tutto e per tutto alle altre ben note degli abbassamenti dei punti di congelamento e delle tensioni di vapore, cosicchè in condizioni analoghe soluzioni contenenti il peso molecolare o egual frazione di esso nell' unità di volume hanno la stessa pressione osmotica , tenendo bene inteso conto, come nelle altre proprietà molecolari, delle diversità o anomalie che presentano specialmente gli elettroliti : che è del tutto inammissibile, per le ragioni già esposte, l' estensione della legge di Avogadro: non essendo che un caso il fatto che le soluzioni di zucchero osservate in alcune membrane di ferrocianuro di rame abbiano una pressione osmotica numericamente uguale a quella ordinaria che ha un gas alla stessa temperatura e che nell'unità di volume contiene la stessa frazione del peso molecolare ; giacchè anzi è noto che cellule più perfette darebbero valori assai più elevati.

Correlazioni tra la pressione osmotica, l' abbassamento della tensione di vapore, l'abbassamemto del punto di congelamento delle soluzioni. Natura di questi fenomeni.

Prima di passare più avanti debbo far notare come tanto il De Vries quanto il Pfeffer, i soli in fondo a cui si debbono le esperienze sulle quali la teoria del Van't Hoff dovrebbe essere edificata, hanno sempre riguardato i fenomeni osmotici da loro studiati principal-

mente come dipendenti dall'attrazione, dall'affinità delle soluzioni, o, in ultima analisi, delle sostanze disciolte per il solvente: l' influenza speciale della natura della membrana semipermeabile non venne considerata nelle esperienze del De Vries, perchè, trattandosi di valori relativi, da essa si poteva sino ad un certo punto prescindere: il Pfeffer però che si occupò della misura assoluta dell'altezza osmotica, cioè dell' altezza a cui si elevava l' acqua nei suoi osmometri sormontati da tubi capillari, e di quella della filtrazione sotto pressione e della pressione osmotica, il Pfeffer pensò sempre che il fenomeno e la sua entità dipendessero, oltre che dall'affinità della soluzione per l' acqua, anche dalla natura della membrana. Il Pfeffer immaginò in tal modo l'azione delle sue membrane: le molecole di ferrocianuro di rame, o di bleu di Prussia o quelle di fosfato di calcio attraggono l'acqua per formare dei determinati aggruppamenti che egli chiama *tagmi* (1), risultanti appunto dall'aggregato di più molecole : una specie di combinazioni molecolari. Quando nell'interno del vaso poroso vi è una soluzione allora alcune molecole dell'acqua del tagma sono attratte e nuova acqua vien presa dal di fuori per formare di nuovo il tagma : nella soluzione poi possono alla loro volta formarsi dei tagmi per l'unione delle molecole della sostanza disciolta con quelle del solvente: l'acqua così viene a condensarsi, come condensata si ammette quella di cristallizzazione. In tal modo si spiega la corrente dall' esterno all'interno, l'endosmosi, e l' aumento di volume che ne consegue : e si spiega anche perchè le sostanze disciolte non possano attraversare le membrane, non possono farlo perchè non hanno la proprietà di formare tagmi con la materia di cui essa è costituita : secondo il Pfeffer, quando la membrana è ben riuscita, essa non permette che l'osmosi molecolare , non permette il passaggio attraverso ai fori capillari, cosicchè, per le membrane di una stessa sostanza, i fenomeni debbono presentarsi sempre con la stessa energia. Il Traube invece credeva che le membrane da lui scoperte fossero come dei veri setacci, a maglie tanto strette da non permetter che il passaggio dell' acqua, supposta avere molecole più piccole di quelle dei sali : anzi sulla proprietà di potere una so-

(1) Tagma significa in greco—cosa disposta in ordine - nel caso speciale — aggruppamento fatto con un certo ordine.

stanza passare o no attraverso le membrane credeva potersi stabilire un criterio sulla grandezza delle molecole. Secondo il Pfeffer invece l'entrata dell'acqua non avviene che per questo scambio, diremo così chimico, in modo analogo sotto un certo punto di vista a quello per cui un gas si diffonde nell'aria da una soluzione in cui è contenuto. È evidente che l'energia del fenomeno, se la spiegazione è giusta, non dovrà dipendere solo dall'attrazione della soluzione per l'acqua, ma anche dalla facilità, dall'avidità che ha di formare tagmi la sostanza di cui è costituita la membrana. Il fenomeno poi della pressione osmotica non è, diremo così, che una estrinsecazione indiretta di quello fondamentale, l' entrata cioè dell' acqua nella cellula e la compressione del liquido che ne deve susseguire essendo membrana *fisicamente*, dirò così, all'acqua non permeabile : insomma il fenomeno che soprattutto si è studiato, quello della pressione osmotica, non corrisponderebbe ad altro che al modo il più evidente di rendere sensibile quell'entrata di acqua, la quale entrando in quantità assai piccole come dicemmo, difficilmente potrebbe pesarsi e misurarsi: non sarebbe in altri termini la pressione osmotica che un fenomeno correlativo, come sarebbe un fenomeno correlativo la pressione, che si misurasse con un manometro, la quale si sviluppa riscaldando in vaso chiuso un liquido comunicante direttamente col mercurio del manometro stesso. Si comprende facilmente che, se è un fenomeno molecolare l'attrazione della soluzione per il solvente, fenomeno molecolare ci apparirà anche quello correlativo della pressione osmotica.

Altre proprietà, dirò così, molecolari possiedono le soluzioni, proprietà che fra di loro e con i fenomeni osmotici sono così strettamente legate e in senso qualitativo e in senso quantitativo che, data l'una, si può facilmente dimostrare che anche l'altra deve verificarsi. E poichè su queste proprietà ci si è basati per le deduzioni teoriche delle leggi di Mariotte, Gay-Lussac e Avogadro estese alle soluzioni e, d'altra parte, l'averle a priori potute dimostrare, è sembrato e sembra una delle più grandi conferme della teoria, così, prima di passare ad altro, credo opportuno di parlare di queste proprietà molecolari che manifestano le soluzioni diluite, e di far vedere anche la dipendenza di queste proprietà fra di loro, indipendentemente bene inteso dalla considerazione dei valori assoluti della pressione osmotica e delle così dette leggi di Mariotte, Gay-Lussac e Avogadro.

Abbassamento della tensione di vapore.— Il fatto che le sostanze disciolte nell'acqua o in altro solvente innalzano la sua temperatura di ebollizione od abbassano la tensione del suo vapore è da lunghissimo tempo conosciuto. Nessuna legge sicura riguardante questi fenomeni si potè però stabilire sino a che ci si contentò di studiare le variazioni della temperatura di ebollizione: al contrario, tenendo conto della tensione del vapore, poterono il Babo e il Wüllner (1) stabilire che la tensione del vapore diminuisce proporzionalmente colla quantità di sostanza disciolta e che, per una stessa soluzione, la diminuzione, per qualunque temperatura, è la stessa frazione della tensione di vapore del solvente puro: abbiamo quindi, se f è la tensione di vapore del solvente, f_1 quella della soluzione e g il percentuale di questa, $\frac{f-f_1}{f}=kg$ o $\frac{f-f_1}{fg}=k$ dove k è una costante che rappresenta il così detto abbassamento specifico della tensione di vapore, cioè l'abbassamento relativo per una soluzione all'1 %. Questo k si ammette che non vari con la temperatura nè colla concentrazione: bene inteso dentro certi limiti, perchè per forti differenze di temperatura e per soluzioni molto concentrate tale costanza non si verifica più. Si pensò di studiare come variavano questi valori di k riferendosi a soluzioni che, invece di contenere pesi uguali contenessero il peso molecolare o frazioni uguali del peso molecolare espresso in grammi: in altri termini come variavano i valori di k quando si moltiplicavano per il peso molecolare della sostanza disciolta: si potè facilmente constatare che per un determinato solvente questi prodotti erano dei numeri costanti, cioè che la proprietà che le sostanze possiedono di abbassare la tensione di vapore del liquido in cui sono sciolte è una proprietà molecolare: se in uguali quantità di un solvente si sciolgono quantità di sostanze ugualmente proporzionali ai pesi molecolari si hanno soluzioni che hanno la stessa tensione di vapore. Il primo che pensò di comparare gli abbassamenti della tensione di vapore riferendosi ai pesi molecolari fu il Prof. Ostwald nel 1884 (2), ma gli studi più completi li dobbiamo al Raoult il quale già fino dal 1878 si

(1) Babo. Jahresbericht 1848-49, pag. 93. Ibidem 1857, pag. 72. Wüllner—Dissertation 1856. Poggendorff's Annalen *103,* 529. 1858. *105,* 85. 1858. *110,* 564. 1860.

(2) Ostwald—Lehrbuch der allgemeinen Chemie, T. I, pag. 405, Anno 1885.

era occupato di dimostrare esperimentalmente, come dirò tra poco, il parallelismo che c'è tra i fenomeni dell'abbassamento della tensione di vapore e di quello del punto di congelamento delle soluzioni. Il Raoult constatò il fatto importante preveduto dall'Ostwald, cioè che $\frac{f-f_1}{f}\ \frac{m}{g} = K$, vale a dire che, essendo m il peso molecolare della sostanza in soluzione, la quantità del primo membro è costante per uno stesso solvente: comparando poi questi valori molecolari nei diversi solventi osservò che essi sono presso a poco la centesima parte del peso molecolare ($K = M\frac{1}{100}$, se con M rappresentiamo il peso molecolare del solvente) cosicchè dividendo i valori di K per il peso molecolare del solvente si ha un quoziente presso a poco costante, che sarebbe 0,01: questo valore $\frac{K}{M}$ non rappresenterebbe altro che l'abbassamento prodotto da una soluzione di una concentrazione tale che una molecola di una sostanza si trovi unita con 100 molecole del solvente (1). L'esattezza della regola scoperta dal Raoult risulta evidente dalla seguente tabella che tolgo da una sua memoria:

Solvente	M	K	$\frac{K}{M}$
Acqua	18	0,185	0,0102
Cloruro di fosforo	137,5	1,49	0,0108
Solfuro di carbonio	76	0,80	0,0105
Tetraclorometano	154	1,62	0,0109
Cloroformio	119,5	1,30	0,0106
Amilene	70	0,74	0,0106
Benzolo	78	0,83	0,0105
Joduro di metile	142	1,49	0,0109
Bromuro di etile	109	1,18	0,0109
Etere	74	0,71	0,0096
Acetone	58	0,59	0,0103
Alcool metilico	32	0,33	0,0103

(1) Raoult—Comptes rendus—6 dicembre 1886—Ibidem. *104*, pag. 1430, Anno 1887. (Loi générale de la tension de vapeur des dissolutions).

Il Raoult cercò di esprimere con formule generali, in cui cioè non entrassero che il numero delle molecole del solvente e quello della sostanza disciolta, le leggi dei fenomeni da lui osservati (1). Studiando le soluzioni eteree egli giunse alla seguente relazione:

$\frac{f_1}{f} \times 100 = 100 - KN$ da cui facilmente $\frac{f - f_1}{f} = \frac{KN}{100}$ dove N è il numero delle molecole della sostanza disciolta che sono contenute in 100 molecole di soluzione e K è un coefficiente il cui valore si allontana di poco dall'unità ed anzi, per le soluzioni sufficientemente diluite, in cui $N < 15$, si può fare addirittura $= 1$: in tal caso avremo $\frac{f - f_1}{f} = \frac{N}{100}$, dalla quale ponendo $N = 1$ si ha l'espressione della legge generale trovata dal Raoult. Questo scienziato studiando le soluzioni nel solfuro di carbonio potè concludere che valevano per esso le stesse relazioni.

All'equazione stabilita dal Raoult è stata data posteriormente una forma più generale e precisamente la seguente (2):

$\frac{f - f_1}{f} = \frac{n}{n + N}$ dove al solito N è il numero delle molecole del solvente e n quello delle molecole del corpo in soluzione: invece di riferirsi a 100 molecole di soluzione, in questa formula ci si riferisce a un numero qualsiasi. Ora se chiamiamo *P* il peso del solvente ed M il suo peso molecolare, p il peso della sostanza disciolta ed m il suo peso molecolare, avremo:

$\frac{P}{M} = N$, numero delle molecole del solvente

$\frac{p}{m} = n$, numero delle molecole della sostanza disciolta, e sostituendo nella (1) i valori di N e n avremo:

(2) $\frac{f - f_1}{f} = \frac{p\ M}{p\ M + P\ m}$ che permette, conoscendo le tensioni di vapore del solvente e della soluzione, la concentrazione di questa e il peso molecolare del primo, di trovare il peso molecolare della sostanza disciolta. La legge si verifica in molti casi, ma pur troppo sino ad ora

(1) Raoult—Annales de Chimie et de Physique, (6°), T. XV, pag. 375. Anno 1888 (Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther).

(2) Ostwald— Grundriss des allgemeinen Chemie — Leipzig 1889, pag. 133 e 134.

le esperienze non sono numerosissime e molte sono di dubbia interpretazione come più tardi mostrerò: vien detto pel solito che si trovano le stesse eccezioni che per la pressione osmotica : ciò non è vero in modo assoluto perchè, come abbiamo visto, di pressioni osmotiche ne sono state determinate poche: è vero bensì che, quando si prendono in considerazione i valori dei coefficienti isotonici, quelle sostanze che hanno coefficienti isotonici più elevati sono anche quelle che dànno luogo ad abbassamenti più grandi nella tensione di vapore: al solito sono le sostanze organiche quelle che offrono gli abbassamenti più piccoli, quelle che si considerano come normali.

Abbassamento del punto di congelazione. — L'altra proprietà molecolare è l'abbassamento del punto di congelazione. Non starò qui a ricordare come già il Blagden e il Rüdorff dimostrarono che lo abbassamento del punto di congelazione è proporzionale dentro certi limiti alla concentrazione delle soluzioni, come il De Coppet introdusse in questi studi il concetto dell'abbassamento molecolare, di quello cioè che si riferisce alla soluzione di un peso molecolare di sostanza, espresso in grammi, in 100 grammi di solvente e così trovò delle regolarità notevolissime, cioè che per sostanze analoghe gli abbassamenti molecolari sono uguali. Le ricerche fondamentali si debbono al Raoult, il quale nel 1882 potè stabilire la legge che l' abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni è una proprietà molecolare e che si può esplicare così: chiamando coefficiente di abbassamento quello prodotto da una soluzione che contiene 1 gr. di sostanza per 100 gr. di solvente, il prodotto di questo coefficiente per il peso molecolare è, per un determinato solvente, una quantità costante: od anche: sciogliendo in 100 parti di uno stesso solvente un peso corrispondente a quello molecolare o alla stessa frazione del peso molecolare delle diverse sostanze, le soluzioni risultanti congelano alla stessa temperatura. Inoltre, generalizzando, stabilì che se la concentrazione si riferisce a soluzioni tali che un peso molecolare di sostanza sia disciolto in 100 pesi molecolari del solvente, allora queste soluzioni presentano tutte un abbassamento uguale, cioè fanno abbassare di 0,62 il punto di congelamento del solvente, qualunque esso sia, qualunque sia la sostanza disciolta: otteniamo facilmente i dati che si riferiscono a questa concentrazione dividendo l'abbassamento molecolare ordina-

rio per il peso molecolare del solvente. In conferma il Raoult riportò gli esempi che qui riproduco (1).

Solvente	Peso Molecolare	Abbassamento molecolare	Abbassamento per 1 molecola in 100 molecole
Acido formico	46	28	0,608
Acido acetico	60	39	0,650
Benzolo	78	49	0,628
Nitrobenzolo	123	70,5	0,600
Bibromuro d'etilene	188	117	0,623

Però questa legge generale, che non si verifica nemmeno per le soluzioni acquose se non facendo speciali ipotesi, è stato poi dimostrato che è ben lungi dall'essere confermata dalle esperienze: ma di ciò avremo luogo di parlare in seguito.

Come si vede, le proprietà considerate sono completamente molecolari: sono indipendenti dalla natura della sostanza disciolta e, almeno dentro certi limiti, da quella del solvente: non dipenderebbero, al limite, che dal numero relativo delle molecole componenti la soluzione. — Vedremo ora come tra queste due proprietà e la forza osmotica sussistano delle relazioni assai semplici, le quali si sono provate esperimentalmente e che possono anche dedursi a priori ed indipendentemente da qualunque teoria sulle soluzioni.

Sino dal 1878 il Raoult (2) partendo dal fatto dell'analogia che il fenomeno dell'abbassamento della tensione di vapore e quello dell'abbassamento del punto di congelazione presentano, essendo ambedue gli abbassamenti proporzionali alla concentrazione delle soluzioni; dalla considerazione che (sono sue parole) nei due fenomeni si ha la medesima azione chimica, vale a dire separazione d'una piccola quantità d'acqua o come vapore o come ghiaccio e final-

(1) Per i lavori del Raoult consultare i Comptes rendus e gli Annales de Chimie et de Physique dal 1882 in poi e l'opuscolo pubblicato recentemente dal Raoult stesso—Sur les progrès de la Cryoscopie—Grénoble 1889—in cui vi è un riassunto completo di tutto quello che riguarda i punti di congelamento. Vedere anche la prima memoria pubblicata dal Paternò e dal Nasini su questo argomento in cui vi è una breve storia della questione.

(2) Raoult. Comptes rendus. 87, 167. Anno 1878.

mente poi dall' altra che ambedue dipendono dall' affinità della soluzione per il solvente, comparò gli abbassamenti della tensione di vapore a 100° e del punto di congelamento di soluzioni acquose aventi la concentrazione dell' 1 0[0: i numeri che esprimevano i due abbassamenti non erano uguali naturalmente, variavano però nello stesso modo; il sale che faceva maggiormente abbassare la tensione di vapore lo stesso effetto produceva anche sul punto di congelamento: il parallelismo non poteva essere più completo.

Nella seguente tabella sono riportati i numeri che addusse allora il Raoult per dimostrare la correlazione dei due fenomeni: nella colonna *Congelamento* sono gli abbassamenti termometrici direttamente osservati; in quella *Tensione di vapore* sono le differenze fra la tensione (a 100°) del vapor dell'acqua pura e quella della soluzione all' 1 0[0:

Sali	Congelamento	Tensione di vapore (1)
Cloruro mercurico	0°,018	0,058 × 7,6
Cianuro mercurico	0,059	0,087 × 7,6
Nitrato piombico	0,104	0,110 × 7,6
Nitrato baritico	0,145	0,137 × 7,6
Nitrato argentico	0,145	0,160 × 7,6
Ferricianuro potassico	0,146	0,165 × 7,6
Cromato potassico	0,200	0,213 × 7,6
Solfato potassico	0,210	0,201 × 7,6
Ioduro potassico	0,215	0,225 × 7,6
Clorato potassico	0,215	0,240 × 7,6
Nitrato potassico	0,245	0,280 × 7,6
Solfato ammonico	0,273	0,230 × 7,6
Bromuro potassico	0,295	0,310 × 7.6
Nitrato sodico	0,347	0,380 × 7,6
Nitrato ammonico	0,378	0,361 × 7,6
Cloruro potassico	0,446	0,450 × 7,6
Cloruro sodico	0,600	0,604 × 7,6
Cloruro ammonico	0,639	0,565 × 7,6

Il De Vries dall'altra parte stabilì le relazioni che legano i coefficienti isotonici, e la pressione osmotica per conseguenza, agli abbassamenti del punto di congelazione. Egli, partendo sempre

(1) I numeri che vengono moltiplicati per i coefficienti k (vedi p. 226).

dall' idea che i suoi coefficienti isotonici non rappresentino altro che l'affinità della sostanza disciolta per il solvente, si propose di esaminare se i numeri da lui trovati erano in stretto rapporto con quelli relativi ad altre proprietà fisiche che pure rappresentino l'affinità delle soluzioni per il solvente (1). Pensò ai fenomeni di diffusione, ai fenomeni osmotici, dei quali disse naturalmente che erano in stretta analogia con quelli che egli aveva studiato, specialmente quando si adoperino le membrane del Traube e del Pfeffer, che naturalmente rendono più netto il fenomeno non permettendo, sebbene non così in alto grado come le membrane vegetali, l' esosmosi. Ma i fenomeni che gli parvero sopra gli altri doversi trovare in stretta correlazione con gli osmotici furono quelli che si riferiscono alla diminuzione della tensione di vapore del massimo didensità, del loro punto di congelamento delle soluzioni acquose: fra la prima e la terza proprietà l'esistenza di strettissime relazioni era già stata dimostrata teoricamente dal Guldberg ed esperimentalmente, come abbiamo visto, dal Raoult; tra la seconda e la terza dei ravvicinamenti erano stati tentati dal De Coppet. Il De Vries potè dimostrare esistere un'analogia quasi completa tra i coefficienti osmotici e gli abbassamenti molecolari del punto di congelamento, proprietà che egli preferì alle altre perchè meglio studiata; dividendo l'abbassamento molecolare per il coefficiente isotonico di una stessa sostanza si aveva nella maggior parte dei casi un numero costante: tutti i composti (eccezione fatta di alcuni sali di magnesio) i quali hanno lo stesso coefficiente isotonico hanno anche lo stesso abbassamento molecolare del punto di congelazione.

Recentemente il Tammann (2) potè dimostrare in un modo assai elegante che soluzioni aventi la stessa tensione di vapore hanno anche la stessa pressione osmotica, o, stando ai fatti, non dànno luogo a fenomeni osmotici quando sieno separate da una membrana semipermeabile. Il Tammann fece le sue esperienze in modo analogo a quello del Traube, già da me accennato: poneva a contatto due soluzioni membranogene, tali cioè che incontrandosi dessero

(1) Eine Methode zur Analyse der Turgorkroft. Pringsheims Jahrb. XIV, pag. 521 a 527.

(2) Tammann—Ueber Osmose durch Niederschlags membranen. Wiedemann's Annalen. *34*, 299, 1888.

luogo a una di quelle membrane del Traube: formatesi la membrana, se osmosi avveniva dell'acqua passava dalla soluzione più diluita in quella più concentrata e, quando trattavasi di differenze forti di concentrazione, anche a occhio nudo poteva osservarsi il fenomeno. Il Tammann poneva la soluzione più diluita sotto a quella più concentrata: quando il passaggio dell'acqua avveniva, allora nella soluzione sottostante gli strati più vicini alla membrana venivano a concentrarsi e quindi a essere più densi e, naturalmente, tendevano ad andare in fondo al recipiente: in tal modo la soluzione perdeva la sua omogeneità e, come dico, spesso poteva osservarsi a occhio nudo la formazione degli strati: e fenomeni analoghi potevano vedersi nella soluzione soprastante. Allorquando, come era il caso più frequente, trattavasi di piccole differenze nella pressione osmotica, allora, per constatare delle piccolissime variazioni nella densità, il Tammann ricorse ad un apparecchio analogo al refrattore interferenziale di Jamin o, più esattamente, all'apparecchio a strie di Töpler: mediante questo istrumento se una piccolissima variazione avveniva nella concentrazione delle soluzioni si poteva con grande esattezza misurare mediante i cambiamenti nell'indice di rifrazione che presentavano i diversi strati che si erano formati. Il Tammann potè in tal modo constatare con tutta precisione che quando due soluzioni erano tali che avevano la stessa tensione di vapore, osmosi non avveniva, il suo apparecchio non indicava che fosse sopravvenuta nessuna differenza negli indici di rifrazione delle soluzioni separate dalla membrana: esse restavano completamente omogenee.

In tal modo la dipendenza dei tre fenomeni uno dall' altro è esperimentalmente dimostrata: sono tutti e tre fenomeni molecolari; tutti e tre si ammettono derivare dall'attrazione della soluzione per il solvente, attrazione che produce l'entrata dell'acqua nelle cellule del Traube e del Pfeffer ed in quelle vegetali del De Vries, che dà quindi luogo ai fenomeni dell'altezza osmotica, della pressione osmotica, della plasmolisi; attrazione che impedisce sino ad un certo punto alle molecole del liquido di passare allo stato di vapore, di riunirsi fra di loro per congelarsi, cosicchè solo impiegando, dirò così, forze maggiori potrà avvenire lo svaporamento, potrà avvenire la congelazione.

Ma questa dipendenza dei tre fenomeni che l'esperienza ci rende evidente può anche dimostrarsi a priori. Già sino dal 1870 il Guld-

berg (1) aveva fatto vedere che necessariamente deve esistere una correlatività fra il punto di congelamento e la tensione di vapore delle soluzioni. La dimostrazione, sulla quale avremo luogo di parlare più a lungo in seguito, è assai semplice. Al punto di congelamento si può dimostrare che il ghiaccio (prendiamo il caso dell'acqua, ma quello che si dice vale per tutti i solventi) e la soluzione debbono avere la stessa tensione di vapore: supponiamo che la soluzione sia racchiusa in un apparecchio speciale chiuso, in forma di una grossa ciambella di vetro: apparecchio e soluzione si trovino alla temperatura di congelamento di questa: la parte a destra dell'apparecchio (fig. n.° 2) sia occupata dalla soluzione, la parte a sinistra dal ghiaccio: lo spazio soprastante è riempito di vapore: alla temperatura di congelamento, come è noto, ghiaccio e soluzione possono sussistere insieme.

(fig. n.° 2.)

Ora se la soluzione ed il ghiaccio non avessero la stessa tensione di vapore, se p. e. il ghiaccio l'avesse minore, allora dell'acqua distillerebbe dal ghiaccio nella soluzione e, poichè la soluzione si verrebbe a diluire, subito del ghiaccio nuovo si formerebbe e così si avrebbe una continua distillazione d'acqua e una continua formazione di ghiaccio: si avrebbe così un moto perpetuo, il che è impossibile. Posto questo, poichè soluzioni molecolari hanno lo stesso punto di congelamento, debbono avere anche la stessa tensione di vapore alla temperatura di congelamento e poichè, dentro certi limiti, le leggi dell'abbassamento della tensione di vapore sono indipendenti dalla temperatura, così ne consegue che supposta vera la legge sulla tensione di vapore deve necessariamente esser vera quella sui punti di congelamento e viceversa. Se noi rappresentiamo (figura n.° 3) con un sistema di coordinate rettilinee le variazioni della tensione di vapore dell'acqua, della soluzione e del ghiaccio, riportando sull'asse delle x le temperature e sull'asse delle y le tensioni, noi troveremo che le curve che esprimono le tensioni di vapore dell'acqua e della soluzione sono analoghe: la curva della tensione di vapore del ghiaccio coincide a 0° con quella corrispondente dell'acqua e va succes-

(1) Guldberg. Comptes rendus *70*, 1349. Anno 1870.

sivamente allontanandosene a temperature inferiori ed incontra poi in un punto quella della tensione di vapore della soluzione: questo punto corrisponderà precisamente al punto di congelamento della

(fig. n.° 3.)

soluzione: quanto più distanti fra loro saranno le curve della tensione di vapore dell'acqua e della soluzione (e si sa che saranno tanto più distanti quanto maggiore è la concentrazione della soluzione) e tanto più basso sarà il punto di congelamento, quindi la proporzionalità che esiste tra la concentrazione delle soluzioni e lo abbassamento della tensione di vapore deve esistere anche per l'abbassamento del punto di congelazione.

Vediamo ora se si può dimostrare a priori la correlazione tra i fenomeni osmotici e gli altri due. Anche in questo caso la dimostrazione è assai semplice, è in fondo la stessa che quella data precedentemente. Supponiamo (fig. n.° 4) uno dei soliti apparecchi diviso a metà da una parete semipermeabile: da una parte supponiamo che vi sia una soluzione e dall'altra un'altra soluzione: se esse hanno la stessa pressione osmotica dico che debbono avere la stessa tensione di vapore. Ed in vero se non fosse così, se la tensione del vapore fosse differente ci sarebbe al solito una distillazione da una in un'altra soluzione; ma allora cesserebbe di esserci equilibrio osmotico e dell'acqua passerebbe attraverso la parete semipermeabile, come risulta dalle esperienze del De Vries e del

(fig. n.° 4.)

Tammann: ristabilitosi l'equilibrio osmotico una nuova distillazione avverrebbe e si giungerebbe così al moto perpetuo: quindi l'ipotesi che due soluzioni aventi pressione osmotica uguale possano avere tensione di vapore differente non è ammissibile (1).

Così tanto l'esperienza che la teoria dimostrano essere la pressione osmotica, quale risulta esperimentalmente e senza occuparci della sua essenza, l'abbassamento della tensione di vapore e quello del punto di congelamento nelle soluzioni fenomeni correlativi: dato che l'uno sia molecolare gli altri debbono essere tali; e viceversa viene provato che soluzioni equimolecolari debbono presentare fenomeni osmotici di uguale grandezza, debbono avere la stessa tensione di vapore e lo stesso punto di congelamento, sempre, bene inteso, riferendosi allo stesso solvente.

Teoria del Van't Hoff e dimostrazione delle sue leggi.

Nelle pagine precedenti mi sono studiato di mostrare quale fosse la base sperimentale su cui fu fondata quella teoria del ravvicinamento completo, della completa analogia tra la materia allo stato gassoso e quella allo stato di soluzione diluita ed ho cercato anche di far vedere quale fosse la natura vera dei fenomeni osmotici: di più parlai delle altre proprietà che al pari di quelle osmotiche sono state dimostrate esperimentalmente molecolari e dissi che le tre proprietà sono necessariamente correlative e lo mostrai senza ricorrere a nessuna ipotesi od artificio speciale e fondendomi esclusivamente sulla natura fisica dei fenomeni presi in considerazione. Dal sin qui esposto credo che si sarà potuto rilevare che se è bene stabilita in un certo modo la legge di Avogadro per tutti e tre i fenomeni, ove per legge di Avogadro voglia intendersi il verificarsi di qualsiasi proprietà molecolare, invece della

(1) Questa dimostrazione semplicissima e che ha tanto valore quanto la precedente relativa agli altri due fenomeni, e, della quale non è che una copia, viene data, che io sappia, per la prima volta in queste lezioni. È probabile che si possa dimostrare in modo altrettanto semplice e diretto la dipendenza tra il punto di congelamento ed i fenomeni osmotici: indirettamente però è dimostrata anche così con tutto il rigore, viste le relazioni sussistenti tra la tensione di vapore ed il punto di congelamento.

pressione ponendo altra proprietà fisica misurabile, non sono affatto stabilite esperimentalmente le altre leggi, molto meno poi è giusta l' asserzione che la pressione osmotica è numericamente uguale alla pressione ordinaria ove si tratti di gas e soluzioni di uguale concentrazione: di più, da tutto quello che ho detto si rileva che la pressione osmotica non è che un fenomeno secondario, indiretto: il fenomeno diretto è l'entrata dell'acqua nella cellula in quantità assai piccole e che sono proporzionali presso a poco alla concentrazione delle soluzioni: questa entrata dell'acqua sviluppa la pressione.

Ora vediamo come si è edificata la teoria generale e come da essa è stata dedotta la necessità teorica, la dimostrazione a priori delle leggi riguardanti i coefficienti isotonici l' abbassamento della tensione di vapore e quello del punto di congelamento: cioè la dimostrazione che questi debbono essere fenomeni molecolari.

Le ricerche del Pfeffer pubblicate già dal 1877 erano rimaste perfettamente sconosciute ai chimici, salvo forse a quelli che si occupavano di fisiologia; e tali rimasero sino all'anno 1884, l'anno stesso in cui il De Vries pubblicò il suo fondamentale lavoro sui coefficienti isotonici.

In quest'anno il Van't Hoff introdusse per la prima volta nella chimica la parete semipermeabile del Traube e del Pfeffer. Nel suo libro intitolato: *Études de dynamique chimique* (1) egli si propose, oltre molte altre questioni, di studiare e misurare l'affinità che ritiene l'acqua negli idrati salini, affinità che già aveva voluto studiare il Mitscherlich nel solfato di soda idrato, ponendolo nel vuoto barometrico e osservando di quanto discendeva il mercurio. Il Van't Hoff prese come *punto di partenza l'attrazione che sull'acqua esercita una soluzione salina o, se si vuole, l'affinità di una tale soluzione per l'acqua, attrazione che è stata misurata direttamente dal Pfeffer in un apparecchio* che il Van't Hoff descrive. Ciò posto egli immagina di avere una vaschetta chiusa divisa in due scompartimenti, A e B, da una parete semipermeabile; nei due scompartimenti pone dell'acqua; lo spazio soprastante sarà ripieno di vapore: quando questo avrà raggiunto la tensione massima e si sarà così messo in equilibrio coll' acqua, egli suppone di sciogliere in A una certa quantità di sale: allora ci sarà passaggio d' acqua come vapore da B verso A per lo spazio soprastante e passaggio nello

(1) Van't Hoff—Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884, pag. 182.

stesso senso, attraverso la parete semipermeabile, d'acqua come liquido: premesso questo e premesso che la soluzione eserciti la stessa forza attrattiva sull'acqua, sia che si tratti di vapore sia che si tratti di liquido, il Van't Hoff identifica il rapporto delle due attrazioni a quello della quantità d'acqua sulle quali agisce questa forza attrattiva in un medesimo volume (1 litro d'acqua e un litro di vapore) e da qui determina, tenendo conto di altri dati che possono ricavarsi dalle esperienze, le condizioni dell'equilibrio. E su questo non vi è nulla a dire: la pressione osmotica viene considerata come un fenomeno di attrazione del sale per l'acqua e messa in correlazione con l'altro fenomeno analogo dell'abbassamento della tensione di vapore. Ma *a poco a poco* (1) questo concetto della parete semipermeabile prese nella mente del Van't Hoff una importanza ben più grande e gli servì di base assoluta ed unica per la sua teoria. — L'applicazione dei principii della termodinamica alle soluzioni già era stata tentata da molto tempo e il Kirchoff sino dal 1858 (2) potè applicarli allo studio delle soluzioni saline in correlazione colla loro tensione di vapore ed altre applicazioni le dobbiamo al Gibbs (3) che dal 1875 al 1878 pubblicò su questo soggetto lavori importantissimi, pur troppo ancora assai sconosciuti ai chimici, e fu anzi il primo che in modo esplicito accennò all'analogia dei gas perfetti colle soluzioni molto diluite: altre le dobbiamo al von Helmholtz (4), il quale nel 1882 applicò pel primo allo studio della vaporizzazione delle soluzioni il concetto dell'energia libera, funzione che già era stata introdotta nella scienza dal Gibbs e dal Massieu (5) e che si conosce anche sotto il nome di potenziale termodinamico. E studi importantis-

(1) Zeitschift für physikalische Chemie. T. I, pag. 481.

(2) Kirchoff—Ueber einen Satz des mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben. Poggendorff's Annalen, *103*, 177. Anno 1858—Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Schwefelsäure und Wasser. Poggendorff's Annalen. *104*.

(3) Gibbs—On the equilibrium of heterogenous substances; transactions of the Connecticut Academy of Sciences 1875-1878.

(4) Helmholtz—Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin, 2 febbraio 1882 — 27 luglio 1882 —10 maggio 1883.

(5) Massieu—Mémoires des Savants étrangers, T. XXII—Anno 1876—Journal de Physique, 6, 216—Anno 1877.

simi, contemporanei o quasi a quelli del Van't Hoff, pubblicarono il Duhem (1) e il Planck (2): di quelli di quest'ultimo avremo occasione di occuparci a lungo tra poco. In tutti questi lavori si era tentata e con buoni frutti l'applicazione dei due principii fondamentali della termodinamica e degli altri che da essi derivano, mettendo in correlazione specialmente la concentrazione colla tensione di vapore e il punto di congelamento. Il Van't Hoff, dallo studio dei fenomeni osservati dal Pfeffer e dal De Vries, fu condotto a stabilire tra i gas e le soluzioni un'analogia la quale permette un'applicazione molto più facile e diretta del secondo principio della termodinamica ai fenomeni che in esse accadono: permette l' applicazione diretta del ciclo di Carnot, purchè esse vengano studiate in condizioni tali che presentino dei fenomeni completamente reversibili; nel qual caso, come è noto, le formole generali della termodinamica vengono ad essere moltissimo semplificate. Disse il Van't Hoff: la concentrazione è proporzionale alla pressione osmotica: raddoppiate la concentrazione della soluzione e raddoppiereto la pressione osmotica: d'altra parte, aumentando la pressione al di là di quella osmotica dell'acqua esce; diminuendo la pressione, dell'acqua entra: supponiamo allora di avere un cilindro fatto con pareti semipermeabili in cui possa agire uno stantuffo: ad ogni movimento dello stantuffo corrisponderà un'uscita o un'entrata dell'acqua, un aumento cioè o una diminuzione nella concentrazione, precisamente come, in un apparecchio analogo ma non a pareti semipermeabili in cui sia un gas, ad ogni movimento del pistone corrisponde una diminuzione o un aumento del volume della massa gassosa, un aumento o una diminuzione della sua densità: in altri termini, negli apparecchi semipermeabili, il solvente è come se non esistesse, giacchè noi lo possiamo a piacer nostro eliminare esercitando determinate pressioni, costringendo così le molecole della sostanza disciolta ad occupare volumi diversi: il volume possiamo considerarlo come occupato da esse esclusivamente: ad una determinata concentrazione corrisponde una data pressione: ad una data pressione una determinata concentrazione. Il fenomeno è completamente reversibile.

(1) Duhem — Le potentiel thermodynamique — Paris 1886. — Vedere anche i suoi lavori nel Journal de Physique e nel Journal de l'École normale supérieure dall'anno 1881 in poi.

(2) Planck — Wiedemann's Annalen T. *30*, 562 T. *31*, 189 T. *32*, 462 T. *34*, 139.

Data tale completa analogia potè il Van't Hoff applicare allo studio delle soluzioni quelli artifici che si adoperano in termodinamica pei gas: comprimere le soluzioni, ridurre il loro volume e quindi aumentarne la concentrazione, farle dilatare a temperature costanti o a temperature variabili e di più, in connessione coi fenomeni di evaporazione e di congelamento, trasportare del liquido da una soluzione ad un'altra in forma di vapore o di ghiaccio e farlo poi ritornare nella soluzione primitiva attraverso le pareti semipermeabili esercitando la pressione osmotica. Specialmente egli usò di quello artificio, fondato sul secondo principio della termodinamica, che è il ciclo di Carnot. Dirò qui solo quello che è necessario delle due prime leggi e delle formule che più ci importano, tenendo conto che il Van't Hoff ricorse specialmente all'artifizio di far passare la soluzione a traverso diverse fasi e farla poi ritornare allo stato primitivo.

1°. *Principio. Equivalenza del calore e del lavoro*, quando si tratti di trasformazione in cui non entrano che lavoro meccanico e calore. Nel caso che ci si riferisca a un ciclo di trasformazioni in cui il lavoro interno sia 0 si ha:

$\Sigma Q = A \Sigma F$, dove F sono i lavori esterni compiuti, Q le quantità di calore assorbite: s' intende col segno + o — a seconda dei casi.

2°. *Principio*. È quel principio che implica che il calore non può passare spontaneamente da un corpo più caldo a un corpo più freddo.

Per un ciclo di trasformazioni reversibili si ha:

$\Sigma \frac{Q}{T} = 0$, dove Q sono le calorie assorbite e T le temperature alle quali sono state assorbite. Se il ciclo si compie a temperatura costante abbiamo:

$$\Sigma Q = 0$$
$$\Sigma F = 0$$

cioè *in un ciclo di trasformazioni reversibili effettuatesi a temperatura costante la somma dei lavori esterni è uguale a 0.*

La forma preferita nelle dimostrazioni del Van't Hoff è, come ho detto, quella del ciclo di Carnot, la quale più specialmente può applicarsi alle variazioni di pressione, di volume e di temperatura

che subiscono i gas e conseguentemente anche le soluzioni: accennerò qui a questo ciclo (1): supponiamo di avere un sistema d coordinate rettilinee e contiamo sull'asse delle ascisse i volumi di un gas e sull'asse delle ordinate le pressioni corrispondenti: supponiamo di avere un gas il cui stato sarà definito dal punto 1, cioè: avrà la pressione p_1 ed il volume v_1; facciamo dilatare questo gas in modo che arrivi in 2, tenendo ferma la temperatura T_1, cioè fornendogli una certa quantità di calore Q_1 per il lavoro di dilatazione: facciamolo poi dilatare liberamente sino a che arrivi in 3 senza fornigli calore: in tal caso la sua temperatura discenderà a T_2: teniamolo fermo a questa temperatura T_2 e comprimiamolo sino a che arrivi in 4; allora una certa quantità di calore Q_2 sarà ceduta dal gas che viene ad essere compresso: il punto 4 è scelto in modo che comprimendo adiabaticamente il gas sino a che risalga la sua temperatura a T_1 esso riprenda il volume e la pressione primitiva. Nelle prime due operazioni il lavoro è α 123 γ; nelle due seconde è α 143 γ: il lavoro effettivo è dunque stato 1234, cioè viene ad essere rappresentato dall'area del quadrilatero: la quantità di calore impiegata è stata: $Q = Q_1 - Q_2$.

Fig. N. 5.

Riprendiamo ora le equazioni generali:

$\Sigma \frac{Q}{T} = 0$ e $\Sigma Q = A \Sigma F$ e sviluppiamole nel caso speciale del ciclo di Carnot considerato sopra; avremo:

$$Q_1 + Q_2 = A \Sigma F$$

e

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

da cui:

$$A \Sigma F = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

vale a dire che in un ciclo di Carnot analogo a quello sopra de-

(1) Tutto ciò che riguarda il ciclo di Carnot è tolto dal: Lehrbuch der allgemeine Chemie del Prof. Ostwald, T. II, pag. 381.

scritto la quantità di calore che si utilizza è una determinata frazione, espressa dal rapporto tra le differenze di temperatura e la temperatura maggiore, della quantità di calore che si fornisce al sistema nella prima trasformazione isotermica: naturalmente questa quantità di calore deve essere uguale all'area del quadrilatero moltiplicata per l'equivalente termico del lavoro.

Ciò posto, passiamo alla dimostrazione delle leggi di Mariotte, Gay-Lussac e Avogadro per le soluzioni diluite.

Quanto alla prima di queste leggi non ne dà il Van't Hoff una dimostrazione vera e propria e realmente, supposto giusto il concetto del Van't Hoff sulla pressione osmotica, essa si concepisce facilmente: se la pressione osmotica ha una origine cinetica, se dipende, come nei gas, dall'urto delle molecole della sostanza disciolta contro le pareti semipermeabili, più grande è il numero delle molecole nell'unità di volume e maggiore sarà la pressione; ed anche se si concepisce come dipendente dall' attrazione della sostanza in soluzione per il solvente, questa attrazione sarà tanto maggiore quanto maggiore sarà il numero delle molecole.

Per dimostrare la legge di Gay-Lussac il Van't Hoff impiega il ciclo di Carnot, precisamente in quel modo che già abbiamo descritto: stabilisce poi la uguaglianza tra quella frazione del calore somministrato nella prima trasformazione isotermica ed il lavoro prodotto: ora il calore somministrato è quello corrispondente al lavoro PdV: la frazione, se le temperature sono T e T—dT, è $\frac{dT}{T}$, quindi la quantità di calore utilizzabile è $A. P. dV \frac{dT}{T}$: potremo quindi stabilire l'equazione:

Fig. N. 6.

$$A. P. dV \frac{dT}{T} = A. AB \times AF$$

ma naturalmente AB = dV quindi:

$$P \frac{dT}{T} = AF:$$ ora AF non è altro che la variazione nella pressione osmotica per la variazione di dT nella temperatura, variazione effettuata a volume costante:

rappresentando con $\left(\frac{dP}{dT}\right)_v$ la variazione infinitesima che subisce la pressione osmotica per una variazione infinitesima delle temperatura avremo come rappresentante di AF l' espressione $\left(\frac{dP}{dT}\right)_v dT$: quindi:

$$P \frac{dT}{T} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_v dT \text{ ossia } \left(\frac{d\,P}{d\,T}\right)_v = \frac{P}{T} \text{ cioè:}$$

$\frac{P}{T}$ = Costante: in altri termini *la pressione osmotica è proporzionale alla temperatura assoluta nel caso che il volume della soluzione resti costante.*

In questa dimostrazione il Van't Hoff fa parallele all'asse della x le rette che esprimono le due trasformazioni isotermiche: il ciclo assume la stessa forma che ha quando si fa dilatare un vapore in presenza del liquido che lo produce (1). Ciò può farsi perchè, per ipotesi, la soluzione è talmente diluita che l'uscita del liquido non produce variazioni sensibili nella sua concentrazione e per conseguenza nel suo volume. Nelle dimostrazioni che egli aveva dato precedentemente (2) aveva fatto a meno del parallelismo delle rette AB e DC e mi sembra che le dimostrazioni stesse non fossero completamente rigorose.

Legge di Avogadro. — Il Van't Hoff compara qui le soluzioni ed i gas, ma però adopra per il paragone le soluzioni dei gas: vale a dire suppone di avere in soluzione un gas che segua la legge di Henry, la quale, come è noto, può formularsi in questo modo: *la quantità di gas assorbito o sciolto da una data quantità di liquido è proporzionale alla pressione del gas*—od anche — *un liquido ad una determinata pressione assorbe sempre lo stesso volume di gas.* Credo utile riportare integralmente la dimostrazione del Van't Hoff.

(1) Clausius—Théorie mécanique de la Chaleur - 2ª edizione francese—Paris 1868, pag. 96.

(2) Vedi le dimostrazioni analoghe nella memoria — Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous, pag. 6, (Kongl. svenska vetenskaps akademiens Handligar—Bandet 21, N. 17, 14 ottobre 1885) e nell'altra— L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l' état dilué, pag. 7. (Archives néerlandaises, T. XX).

" Per la dimostrazione noi eseguiremo mediante la parete se-
" mipermeabile a temperatura costante un ciclo reversibile e ap-
" plicheremo a questo il secondo principio della termodinamica,
" che in questo caso, come è noto, conduce alla semplicissima con-
" seguenza che non si ha nessuna trasformazione di calore in la-
" voro o viceversa, e quindi che la somma di tutti i lavori deve
" essere uguale a zero.

Fig. N. 7.

" Il ciclo si effettua con due
" doppi cilindri a stantuffo,
" uno dei quali già fu descritto
" (Cilindro a parete semiper-
" meabile in cui può agire un
" pistone), ed analogamente
" disposti. Il cilindro contiene
" in parte un gas (A), p. es.
" ossigeno, ed in contatto con questo una sua soluzione che è sa-
" tura nelle condizioni in cui si fa l' esperienza, p. es. una solu-
" zione acquosa (B); la parete *bc* lascia passare soltanto l'ossigeno
" e non l' acqua, la parete *ab* al contrario soltanto acqua e non
" ossigeno ed è in contatto col liquido (E) che sta al di fuori. Con
" un tal cilindro si effettua una trasformazione reversibile così
" fatta che per l'innalzamento dei due stantuffi (1) e (2) dell' os-
" sigeno si sviluppa come gas dalla soluzione acquosa, mentre
" dell' acqua si elimina a traverso *ab*: questo scambio può effet-
" tuarsi in modo che le concentrazioni del gas e delle soluzioni
" restino le stesse. L' unica differenza nei due cilindri consiste
" nelle concentrazioni, le quali noi designeremo nel modo se-
" guente:

" L'unità di peso della sostanza occupa nel recipiente a sinistra
" come gas e come soluzione rispettivamente i volumi v e V: nel
" recipiente a destra i volumi $v+dv$ e $V+dV$: sussistendo la legge
" di Henry dovremo avere la seguente relazione $v : V :: (v+dv) :$
" $(V+dV)$ quindi: $v : V :: dv : dV$. Se ora chiamiamo P e p la
" pressione ordinaria del gas e rispettivamente la pressione osmo-
" tica della soluzione, quando l' unità di peso occupa l' unità di
" volume, allora come espressione della pressione del gas e di quella

" osmotica della soluzione nel caso che si considera avremo
" $\frac{P}{v}$ e $\frac{p}{V}$.

" Innalziamo ora gli stantuffi (1) e (2) e mettiamo così in li-
" bertà dalla soluzione l'unità di peso del gas; aumentiamo quindi
" di *dv* questo volume v di gas, acciocchè acquisti la concentra-
" zione che, nel recipiente di sinistra, sussiste pel gas: facciamo
" disciogliere per la discesa degli stantuffi (4) e (5) il gas già
" messo in libertà e diminuiamo quindi, nel cilindro a pareti se-
" mipermeabili, di dV il volume $V + dV$ della soluzione e allora
" il ciclo sarà compiuto. In questo ciclo vi sono da considerare
" sei lavori la cui somma deve essere uguale a zero: designandoli
" con dei numeri il cui significato è evidente, avremo:

$$\text{“}\ (1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6) = 0.$$

" Ora (2) e (4) sono lavori uguali ma di segno contrario, giacchè
" si riferiscono a cambiamenti di volume di v e $v+dv$ in senso
" contrario che si effettuano a pressioni che sono inversamente pro-
" porzionali. Per le stesse ragioni la somma di (1) e (5) è uguale
" a zero e perciò l'equazione si riduce a $(3) + (6) = 0$. Ora (3) è
" il lavoro effettuato dal gas che alla pressione $\frac{P}{v}$ aumenta del
" volume *dv*: quindi $(3) = \frac{P}{v}\,dv$, mentre (6) è il lavoro effettuato
" dalla soluzione che alla pressione osmotica $\frac{p}{V}$ subisce una di-
" minuzione di volume rappresentata da dV: quindi $(6) = -\frac{p}{V}dV$.
" Si ha per conseguenza $\frac{P}{v}dv = \frac{p}{V}dV$ e poichè $v : V :: dv : dV$
" bisognerà che P e p sieno uguali, come si doveva dimostrare (1). "

Tutto questo vuol dire che: la pressione di un gas è uguale alla pressione osmotica che possiede una soluzione del gas medesimo quando lo stesso peso occupa lo stesso volume e la temperatura è uguale: ma a ugual pressione e temperatura tutti i gas contengono, nello

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie, T. I., pag. 488— Anno 1887. (Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogia zwischen Lösungen und Gasen).

stesso volume, lo stesso numero di molecole: questo avverrà anche per le soluzioni dei gas che hanno la medesima pressione osmotica; ma d' altra parte se i gas quando sono in soluzione si comportano rispetto alla pressione osmotica come le altre sostanze vale a dire che soluzioni equimolecolari hanno la stessa pressione osmotica, ne consegue che la legge di Avogadre è pienamente dimostrata non solo, ma è dimostrato anche essere la pressione osmotica di una soluzione numericamente uguale alla pressione ordinaria di un gas che nell'unità di volume contenga la stessa frazione del peso molecolare, che, di quello della sostanza disciolta, è contenuta nella soluzione: in conclusione: *volumi uguali di soluzioni nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione osmotica contengono lo stesso numero di molecole, uguale a quello che contiene lo stesso volume di un gas alla stessa temperatura e ad una pressione uguale a quella osmotica.*

Deduzione delle leggi sull' abbassamento della tensione di vapore e del punto di congelamento dalla teoria generale del Van't Hoff.

Quello che è sempre sembrato più importante e dirò anche sorprendente e convincente nella teoria del Van't Hoff è che mediante essa teoria si sono potute dimostrare a priori le leggi empiricamente stabilite dal Raoult e che trovano nell' esperienza una sì bella conferma: e non solo si è potuto dimostrare quale deve essere l'andamento generale di queste leggi, non solo si è potuto prevedere che si deve trattare di proprietà molecolari, ma si sono ancora potuti stabilire a priori i valori delle costanti, per esempio degli abbassamenti molecolari nei diversi solventi. Ora la correlazione dei tre fenomeni io la mostrai già indipendentemente da qualsiasi concetto sulla natura intima della pressione osmotica: data tale correlazione e supposta una delle tre proprietà come molecolare, può pre-

vedersi che anche le altre debbono risultare molecolari; si può anche ammettere a priori, come diremo meglio tra poco, che una certa proporzionalità deve esistere fra l'abbassamento del punto di congelazione e il calorico latente di fusione del solvente: ma i valori delle costanti con quelle sole considerazioni e coll'altra a cui ho ora accennato non sarebbe possibile di ricavarli.

Per la dimostrazione delle leggi del Raoult il Van't Hoff adopera al solito i cicli di trasformazione: o li eseguisce a temperatura costante, ed allora il teorema che deve essere uguale a zero la somma dei lavori eseguiti gli serve per stabilire l'equazione: oppure effettua un ciclo di Carnot vero e proprio, ed in tal caso stabilisce l'equazione tra quella certa frazione della quantità di calore somministrata al sistema nella prima trasformazione isotermica ed il lavoro compiutosi. Ora di tutte queste dimostrazioni la base è la legge di Avogadro estesa alle soluzioni: vale a dire *la pressione osmotica di una soluzione a una data temperatura è uguale a quella ordinaria di un gas alla stessa temperatura, il quale nell' unità di volume contenga la stessa frazione del peso molecolare che, della sostanza disciolta, è contenuto nella soluzione.*

Questa estensione della legge di Avogadro permette di adoperare per le soluzioni una formola semplicissima per esprimere il lavoro, la quale facilita poi grandemente l'applicazione dei principi della termodinamica (1).

Se nella formula $PV = RT$ che abbraccia le leggi di Mariotte e di Gay-Lussac, noi includiamo anche la logge di Avogadro, vale a dire ci riferiamo al peso molecolare di un gas espresso in chilogrammi, R sarà una quantità costante che si può calcolare, poichè il peso molecolare di qualsiasi gas alla stessa temperatura T (273°) e alla stessa pressione (760^{mm} di mercurio) occuperà sempre lo stesso volume: allora esprimendo il peso in chilogrammi, il volume in metri cubi, la pressione in chilogrammi sopra il mo-

(1) Van't Hoff —Die Rolle ecc., Zeitschrift für physikalische Chemie, T. I, pag. 491 e seguenti. Anno 1887.

tro quadrato, avremo in misure assolute, prendendo l' idrogeno per stabilire il valore di V:

$$P=10333;\ V=\frac{2}{0,08956};\ T=273^{\circ}$$

$$R = 845;\ P\ V = 845\ T.$$

0,08956 = peso di 1 litro di idrogeno a 0° e 760^{mm} e 45° di latitudine (al livello del mare).

Nel valore di P si è tenuto conto della gravità. (Ancora qui ci si riferisce al livello del mare e a 45° di latitudine).

la quale espressione vale pei gas e per le soluzioni, tutte le volte che oi si riferisca ai pesi molecolari e che, per quelle ultime, P rappresenti la pressione osmotica. Il prodotto PV rappresenta il lavoro che effettua il peso molecolare, espresso in chilogrammi, del gas o della sostanza in soluzione venendo ad occupare il volume V a pressione e a temperatara costante: l' equivalente termico di questo lavoro sarebbe $APV = A\,845\,T$, ossia, poichè $A = \frac{1}{423}$ si avrà $APV = 2T$ in numero rotondo: in realtà invece di 2 si avrebbe un numero inferiore di circa un millesimo. Ho detto che questa formula è applicabile quando la trasformazione si faccia a pressione costante: ora ciò può avvenire ogni qualvolta la soluzione è diluita molto, cosicchè il volume totale sia grandissimo in rapporto di V por ciò che riguarda la pressione osmotica: se poi si tratta di svaporamento la pressione si manterrà costante se esso si effettua alla tensione massima: quindi si può concludere: che ogni volta che a temperatura costante e a pressione costante un gas o una soluzione si dilata di un volume V tale che in esso sia contenuto il peso molecolare espresso in chilogrammi della sostanza attiva, il lavoro espresso in calorie è 2T. Nel caso di una trasformazione isotermica per cui il volume aumenti di una piccola quantità $\Delta\ V$ e la pressione diminuisca di una piccola quantità ΔP avremo $AP\Delta V = 2\Delta T$.

Abbassamento della tensione di vapore. — Il Van't Hoff dà due dimostrazioni: una diremo così generale per cui si mostra che due

soluzioni aventi la stessa tensione di vapore debbono avere la stessa pressione osmotica, ed una speciale mediante la quale si deduce la legge anche nelle sue particolarità numeriche.

Supponiamo di avere due soluzioni che hanno la stessa tensione di vapore e supponiamole separate da una membrana semipermeabile: facciamo passare una certa quantità di solvente da una soluzione ad un' altra come vapore, la qual cosa alla tensione massima si fa senza spendere lavoro: poi quella certa quantità di solvente facciamola ripassare nella prima soluzione attraverso la parete semipermeabile: il lavoro sarebbe $\Delta v (p_1 - p_2)$ dove Δv è la quantità di liquido che passa e p_1 e p_2 sono le pressioni osmotiche delle due soluzioni: ma tale lavoro deve essere uguale a zero essendosi il ciclo effettuato a temperatura costante ed avendo ricondotto tutto allo stato iniziale: ora, poichè la prima parte del ciclo è di per sè uguale a zero, ne segue necessariamente che $p_1 = p_2$ ossia che le due soluzioni debbono avere la stessa pressione osmotica e quindi che debbono essere soluzioni contenenti la stessa frazione del peso molecolare nell'unità di volume.

Ora a me sembra che la forma di tale dimostrazione non sia molto felice. Quando noi facciamo passare una certa quantità di liquido da un recipiente ad un altro le due soluzioni non vengono più evidentemente ad avere la stessa tensione di vapore; cosicchè se, dopo, il passaggio si effettua senza lavoro si verrebbe ad ammettere che la pressione osmotica è uguale quando la tensione necessariamente non è più uguale, ossia precisamente il contrario di ciò che si voleva dimostrare. Crederei piuttosto che di per sè non sia possibile, essendo uguale la tensione di vapore, di far passare del liquido da un recipiente ad un altro, altrimenti si avrebbe il moto perpetuo; e, nell'ipotesi di effettuare questo passaggio, ci sia implicitamente la necessità di ricorrere ad un lavoro esterno, per compensare il quale dovrebbe poi realmente eseguirsi un lavoro nella trasformazione inversa.

La dimostrazione speciale è la seguente.

Supponiamo di avere una soluzione di una sostanza di peso molecolare M al P $^0/_0$ e così diluita che, portando via una certa quantità di solvente, la concentrazione non cambi. Immaginiamo di avere questa soluzione in un cilindro con pistone semipermeabile immerso in un recipiente in cui sia il solvente; e questo se-

condo recipiente possa, per altra via, comunicare col primo. Ora per mezzo del pistone facciamo uscire tanto liquido che contenga un peso molecolare della sostanza disciolta: poichè si suppone che tutte le trasformazioni si facciano a T e si è ammesso che la pressione non cambi, il lavoro sarà rappresentato da 2T: la quantità di liquido uscita sarà $\frac{100\ M}{P}$. — Questo liquido uscito facciamolo ritornare dentro: prima facciamolo svaporare dal solvente alla tensione massima del vapore, poi facciamolo dilatare perchè la sua pressione diminuisca e diventi uguale a quella della soluzione e quando si trova in contatto di questa facciamolo liquefare. Se Δ è l' abbassmento relativo della tensione di vapore $\left(\frac{f-f_1}{f}\right)$, il lavoro che assorbirebbe il peso molecolare del solvente (M') sarebbe $2T\Delta$: alla quantità di solvente portata fuori corrisponderebbe il lavoro $2T\Delta\ \frac{100\ M}{P\ M'}$; ma $\frac{\Delta}{P}M$ è l' abbassamento molecolare della tensione di vapore che abbiamo chiamato K, quindi avremo: $\frac{200\ T\ K}{M'}$; ma la somma dei lavori deve essere uguale a zero; quindi:

$$2\,T = \frac{200\ T\ K}{M'} \text{ ossia } 100\ K = M'; \ K = \frac{M'}{100}; \ \frac{K}{M'} = \frac{1}{100}$$

In altri termini l'abbassamento molecolare della tensione di vapore nei diversi solventi è circa la centesima parte del peso molecolare del solvente e, se si fanno soluzioni tali che contengano un peso molecolare di sostanza in cento pesi molecolari del solvente, l' abbassamento della tensione di vapore è sempre di un centesimo. È importante di osservare che in questa dimostrazione si ammette implicitamente che la densità del vapore del solvente sia normale: se tale non fosse non sarebbe corretto di esprimere il lavoro nel modo che è stato fatto.

Se nella formula $\frac{K}{M'} = \frac{1}{100}$ che equivale all'altra:

$\frac{\frac{\Delta}{P}M}{M'} = \frac{1}{100}$ noi esprimiamo il percentuale in funzione dei pesi

molecolari e del numero delle molecole; cioè facciamo il peso della sostanza $= nM$; il peso del solvente $= NM'$ noi veniamo immediatamente ad avere:

$\Delta = \frac{n}{N}$: invece abbiamo visto che dalle esperienze del Raoult si deduceva:

$$\Delta = \frac{n}{n + N}$$

La differenza non è a dir vero grande tra le due espressioni quando si si riferisca, come si deve fare, a soluzioni molto diluite. — Nel caso speciale di una soluzione contenente una molecola di sostanza disciolta in 100 molecole di solvente si avrebbe secondo il Raoult $\frac{1}{101}$, secondo la formula teorica $\frac{1}{100}$.

Abbassamento del punto di congelamento. — Anche della legge del Raoult sui punti di congelamento il Van't Hoff dà due dimostrazioni; una generale perfettamente analoga all'altra e alla quale si possono fare le stesse obiezioni; l'altra speciale fondata sul principio di Carnot. Supponiamo di avere una soluzione diluita come nel caso precedente e posta in un apparecchio simile: P sia il percentuale, M il peso molecolare della sostanza disciolta, T il punto di congelamento del solvente e $T - \Delta T$ quello della soluzione, W il calorico latente di fusione del solvente. Al solito facciamo uscire a traverso la parete semipermeabile una tale quantità di liquido che contenga il peso molecolare M, cioè $\frac{100\ M}{P}$; il lavoro sarà $=2T$, supponendo di effettuare la trasformazione a T. Facciamo congelare questi $\frac{100\ M}{P}$ chilogrammi di solvente, nel qual caso dobbiamo fornire al sistema $\frac{100\ M\ W}{P}$ calorie (Q_1), raffreddiamo tutto a $T - \Delta T$ e facciamo liquefare il solvente che si è congelato: quindi innalziamo di nuovo la temperatura portandola a T: la quantità di calore utilizzabile $\left(Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_2}\right)$; è $\frac{100\ M\ W}{P} \cdot \frac{\Delta}{T}$: il lavoro che si è veramente effettuato è 2T, quindi si può porre la nota uguaglianza: ma $\frac{\Delta}{P} M$ non è altro che l'ab-

bassamente molecolare del punto di congelamento che indicheremo con A_m: avremo per conseguenza:

$$\frac{100\ W\ A_m}{T} = 2\ T;\ A_m = 0{,}02\ \frac{T^2}{W}$$

Questa espressione ci dice in primo luogo che l'abbassamento molecolare è costante per uno stesso solvente, ossia ci dimostra la legge del Raoult; in secondo luogo ci dà la legge generale degli abbassamenti molecolari per i diversi solventi e ci pone in grado, per ogni nuovo solvente di determinare a priori quale sarà l'abbassamento molecolare ad esso relativo, ogni volta che si conosca il suo punto di congelamento e il suo calorico latente di fusione. Questa formula fu dedotta, la prima volta dal Van't Hoff nel 1885 nella sua memoria intitolata: Une propriété générale de la matiére diluée (Kongl. Svenska Vetenskaps. Academiens Handligar. Bandet 21, N. 17; 14 ottobre 1885). Il Planck la dedusse poi indipendentemente dal Van't Hoff nel 1887 e senza introdurre nella dimostrazione il concetto della pressione osmotica. Ma dei lavori del Planck e di quelli di J. J. Thomson, che pure potè giungere col calcolo alla leggo del Raoult sulle tensioni di vapore, ci dovremo occupare poi a lungo. Il fatto è che la formula fu dedotta dal Van't Hoff per il primo e basandosi sul concetto della pressione osmotica: il modo col quale dedusse la formula la prima volta è presso a poco lo stesso di quello che ho esposto e che fu adottato dallo scienziato olandese nei suoi lavori successivi. Soltanto nella memoria sopra citata tenne conto che $\frac{R}{A}$ non è 2, come dopo ammise per avere un numero semplice, ma è invece precisamente 1,976: quindi la formula esatta, sarebbe:

$$A_m = 0{,}01976\ \frac{T^2}{W}$$

È certo io credo che per arrivare a tale relazione non basta il semplice esame delle proprietà che presentano le soluzioni e nemmeno basta ammettere la molecolarità, dirò così, dei tre fenomeni correlativi. Però, prescindendo da qualunque ipotesi,

si poteva prevedere che una certa proporzionalità doveva esistere tra il calorico latente di fusione e l' abbassamento del punto di congelazione. Riportiamoci alle curve che esprimono la tensione di vapore del solvente liquido e del solvente solido (vedi p. 235): quanto più grande è l'angolo che fanno queste due curve e tanto minore è l'abbassamento del punto di congelazione delle soluzioni: d'altra parte la teoria meccanica del calore insegna che quest' angolo è presso a poco proporzionale al calorico latente di fusione della sostanza: quindi ne segue che l'abbassamento del punto di congelazione deve essere presso a pooo inversamente proporzionale al calorico latente di fusione; ma, ripeto, la formula esatta non credo che si possa dedurre altro che basandosi sulla ipotesi più o meno esplicita della completa analogia tra le soluzioni ed i gas.

Il Van't Hoff si occupò subito di vedere se la sua formula corrispondeva ai fatti: in quel tempo gli abbassamenti molecolari non eran noti che per poche sostanze e trovò per queste una coincidenza veramente meravigliosa.

Solvente	T	W	$A_m = 0{,}01976 \frac{T^2}{W}$	A_m trovato dal Raoult
Acqua	273	79	18,7	18,5
Ac. acetico	273+16,75	43,2	38,3	38,6
Ac. formico	273+8,52	55,6	28,1	27,7
Benzina	273+4,96	29,09	52,5	50
Nitrobenzina	273+5,28	22,3	68,6	70,7

Sottopose inoltre il Van't Hoff a un' altra verifica la sua formula: per il bibromuro di etilene considerato come solvente si conosceva allora l' abbassamento molecolare del punto di congelazione (117,9), ma non il calorico latente di fusione: il Van't Hoff lo dedusse dalla formula e trovò il numero 13,2; nel tempo medesimo pregò il Prof. Pettersson a determinarlo direttamente: come media di tre esperienze fu trovato il numero 12,94 che si accorda assai bene con quello calcolato.

Le ulteriori esperienze hanno confermato pienamente la precisione della formula del Van't Hoff. I. F. Eykman, al quale dobbiamo i più importanti studi in proposito (1), confrontò i calorici

(1) Eykman— Ueber die Bestimmung der latenten Schmelzwärme durch

latenti di fusione calcolati dal punto di congelazione con quelli trovati direttamente e osservò quasi sempre un accordo perfetto come si può vedere dalla tabella seguente:

Sostanze	Calorico latente di fusione	
	Determinazione diretta	Dall'abb. molecolare del punto di congelazione.
Acqua	79	80
Ac. formico	55,6	56,5
Ac. acetico	43,2	43
Ac. laurinico	43,7	44,9
Ac. miristico	47,5	—
Ac. palmitico	—	50,4
Benzolo	29,1	29,4
Naftalina	35,5	35,7
Fenolo	25	26,1
p. Toluidina	39	38,6
Difenilamina	21,3	24,4
Naftilamina	19,7	26,4
Nitrobenzolo	22,3	21,6
Bibromoetilene	12,9	13,2
Timolo	27,5	27,9
Difenile	28,5	29,4
Azobenzolo	29,0	29,4
Uretano	40,8	41,0

Come si vede l'accordo è più che soddisfacente: il calorico latente della difenilamina e della naftilamina fu determinato dal Battelli (1) ed è a credersi che i numeri non sieno esattissimi, giacchè egli ebbe campioni che fondevano rispettivamente a 51° e 43°,4, mentre le sostanze pure fondono a 54° e 50°.

Ebbi già occasione di accennare alla legge generalissima del Raoult sui punti di congelamento e che si può enunciare così: *una molecola di qualsiasi sostanza sciolta in 100 molecole di un solvente abbassa il punto suo di congelazione di una quantità presso a*

Gefrierpunktserniedrigung-Zeitschrift für physikalische Chemie, T. III, pag. 203 Anno 1889—Zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung—Ibidem T. IV, pag. 497. Anno 1889.

(1) Atti dell'Istituto veneto (3) *3*, pag. 35. Anno 1887.

poco costante, cioè di circa 0°,62 C: o in altri termini il quoziente dell'abbassamento molecolare per il peso molecolare del solvente è una quantità presso a poco costante, circa 0,62. Questa legge, già l' abbiamo detto a pag. 230. si verifica abbastanza bene per gli acidi formico e acetico, per il benzolo, il nitrobenzolo e il bibromuro di etilene, ed anche abbastanza per la naftalina ed il timolo, ma non si verifica però per l'acqua per la quale si è costretti a prendere, invece che l' abbassamento normale, quello anormale cbe dànno gli elettroliti e ad ammettere poi una molecola tripla. Era interessante di sottoporre a una verifica decisiva la legge generalissima del Raoult che presentava un'analogia coll' altra legge generalissima sugli abbassamenti della tensione di vapore.

Supponendo esatte ambedue le formule noi avremo:

$$0{,}01976 \frac{T^2}{W} = 0{,}62.\ M'$$

da cui:

$$W = 0{,}032 \frac{T^2}{M'} (1)$$

Si avrebbe così un metodo assai semplice per determinare il calorico latente di fusione di una sostanza, giacchè basterebbe conoscere il suo peso molecolare e la sua temperatura assoluta di fusione; ma pur troppo i numeri che si ottengono con questa formula sono ben lungi dal coincidere con quelli che si hanno direttamente (2):

(1) L'equazione si può anche scrivere $\frac{WM'}{T^2} = 0{,}032$ cioè il calorico molecolare di fusione dovrebbe esser proporzionale al quadrato della temperatura assoluta di fusione.

(2) Eykman—Loco citato.

Sostanze	Calorico latente di fusione.	
	Determinato direttamente	Calcolato $W=0,032\frac{T^2}{M'}$
Fenolo	25	33,1
p. Toluidina	39,3	29,1
Difenilamina	21,2	20
Naftilamina	19,4	23,4
Acido laurinico	43,7	16,0
Acido miristico	47,5	15,6

Visto questo disaccordo l'Eykman determinò gli abbassamenti molecolari per questi solventi e trovò:

Sostanze	Abbassamenti molecolari		
	Trovato	Calcolato (Van't Hoff)	Calcolato (Raoult)
Fenolo	74	77	58,3
Naftalina	69	69,4	79,4
p. Toluidina	51	49	66,3
Difenilamina	88	98,6	104,8
Naftilamina	78	102,5	88,7
Acido laurinico	44	45,2	124
Acido palmitico	44	44,3	158,7

È chiaro che mentre si ha un accordo assai soddisfacente tra i valori trovati e quelli calcolati secondo la formula del Van't Hoff, eccettuata la difenilamina e la naftilamina di cui abbiamo già parlato, si ha invece un disaccordo completo colla formula del Raoult.

Credo necessario di far notare che prima ancora che dall'Eykman si dimostrasse l' inesistenza della legge generalissima del Raoult, già dei forti dubbii erano stati sollevati su di essa: prima di tutto c'era quella eccezione dell'acqua: poi gli studi di W. Hentschel e del Paternò dimostrarono che l'acido acetico e l'acido formico erano bimolecolari nelle soluzioni benzoliche ancorchè diluite (1): se erano bimolecolari in soluzione non era ragionevole di supporli monomolecolari quando facevano da solvente, mentre per avere quel numero 0,62 bisognava considerarli come monomolecolari. Ma a questo si sarebbe

(1) Hentschel—Zum Raoultschen Erstarrungsgesetz—Zeitschrift für physikasche Chemie. T. II, pag. 306. Anno 1888.—Paternò - L'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche, Gazzetta chimica, T. 19, pag. 640. Anno 1889.

rimediato supponendo, per esempio, tutti i solventi bimolecolari ad eccezione dell'acqua o supponendo che, sempre facendo eccezione per l'acqua, la legge si riferisse alla vera molecola quale si determina colla densità gassosa.

Del rimanente anche il Raoult ha variato spesso di opinione in riguardo all'acqua considerata in relazione alla sua legge generalissima. Da principio egli credeva che l'abbassamento normale fosse sempre il più alto, e gli abbassamenti più piccoli li spiegava supponendo le molecole doppie. E poichè prendeva per abbassamento normale nelle soluzioni acquose il numero 36 così, come già dissi, ammise l'acqua come trimolecolare. Poi stabilì l'abbassamento normale massimo a 47 ed allora dovette ammettere l'acqua come tetramolecolare: si ricredette finalmente e suppose, insieme con gli altri, che l'abbassamento normale fosse il più piccolo, quello cioè comune alle sostanze organiche e ai radicali elettronegativi monoatomici dei sali, vale a dire circa 20. In tale ipotesi l'acqua verrebbe ad essere bimolecolare.

---

(1) Il Raoult nel suo recentissimo opuscolo: Sur les progrés de la Cryoscopie (Grenoble 1889) si occupa delle eccezioni alla sua legge generalissima, ma non dà loro molto peso. Egli dice che, stante l'incertezza che regna sul vero valore da attribuirsi alle molecole dei liquidi, le differenze che si notano non sono tali da sorprendere e che invece è da tenersi conto della concordanza che si ha in molti casi. — Egli conclude così: " La conclusion la plus naturelle à tirer de " cette comparaison est donc que ma loi générale de congélation peut toujours être " considérée comme exacte, en principe; et que, pour la plupart des substances " organiques en fusion, chaque molécule physique est formée d'une seule mo" lécule chimique. " (Opuscolo citato, pag. 51). A me però sembra che le ricerche dell'Eykman distruggano, senz'altro, questa legge generalissima.

Dimostrazione della dipendenza tra l'abbassamento della tensione di vapore e la pressione osmotica senza ricorrere ai principii della termodinamica.

Indipendentemente dalla termodinamica si può dimostrare in tutte le sue particolarità la legge del Raoult sugli abbassamenti della tensione di vapore, sempre però basandosi sul concetto della pressione osmotica e sulla estensione della legge di Avogadro : viceversa poi, sempre senza la termodinamica, si possono dedurre le leggi della pressione osmotica da quelle riguardanti gli abbassamenti della tensione di vapore.

Fig. N. 8.

Immaginiamo di avere un apparecchio del Pfeffer, contenente p. es. una soluzione all'1 °/₀ di zucchero ed immerso al solito nell' acqua : immaginiamo tutto l' apparecchio sotto una grande campana in cui sia stato fatto il vuoto (1). Supponiamo che da manometro faccia la stessa soluzione di zucchero (2) ; cosicchè se la pressione per il mercurio era di circa 50, 5 cent. per la soluzione di zucchero l' altezza dovrebbe essere circa 13, 6 maggiore, ossia quasi 7 metri In *a* ci sarà una superficie di acqua pura ;

(1) Ostwald — Humboldt, Gennaio 1889, pag. 3. (Ueber Lösungen).—Arrhenius — Zeitschrift für physikalische Chemie, T. III, pag. 115, anno1889. (Einfache Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Erniedrigung der Dampfspannung).

(2) Questa espressione è dell'Ostwald (Humboldt—Loco citato).—Invece tanto l'Arrhenius (loco citato) quanto l' Ostwald stesso posteriormente nel suo libro — Grundriss der allgemeinen Chemie—(pag. 136)—suppongono di porre il vaso contenente la soluziono nell' acqua e ammettono che l' equilibrio si stabilisca solo quando la colonna avrà raggiunto un'altezza tale che corrisponda alla pressione osmotica. Credo preferibile, anzi unica esatta la prima diziono : giacché è un fatto che operando nel modo che ora ho accennato è solo l'altezza osmotica, la

in *b* una superficie di soluzione. Lo spazio sarà ripieno di vapore saturo: questo vapore non eserciterà la stessa pressione in *a* e in *b*, precisamente come la pressione atmosferica non è la stessa alle falde e alla cima d'una montagna: in *b* la pressione del vapore sarà minore che in *a* e precisamente differirà dalla pressione in *a* per la colonna di vapore *a b*, colonna di vapore la cui altezza è uguale a quella della colonna di liquido che rappresenta la pressione osmotica della soluzione. Ora è facile dimostrare che la tensione di vapore della soluzione in *b* dev' essere uguale alla tensione che ha in *b* il vapore che emana da *a*: se la tensione del vapore della soluzione fosse maggiore, dell' acqua distillerebbe, si romperebbe l' equilibrio osmotico e si avrebbe un moto perpetuo: e un moto perpetuo si avrebbe pure se accadesse il caso contrario. Di qui si vede subito come, data la tensione di vapore del solvente e la concentrazione di una soluzione, si possa determinare a priori la tensione di vapore di questa, giacchè, sempre ammettendo la estensione della legge di Avogadro, si conosce la pressione osmotica e quindi l'altezza *a b*; viceversa data la tensione del solvente e della soluzione si potrà venire a conoscere la pressione osmotica, vale a dire si potrà stabilire quale altezza deve avere la colonna di vapore perchè alla vetta abbia quella tensione determinata: s'intende che in ogni caso deve essere data la temperatura.

Supponiamo di avere una soluzione che contiene *n* molecole di sostanza disciolta e *N* di quelle del solvente: allora per questa soluzione varranno le leggi generali che valgono pei gas: se fosse una soluzione contenente una sola molecola si avrebbe $pv = R\,T$, si avrà qui invece $pv = n\,R\,T$: da cui $p = \frac{n\,R\,T}{v}$: per trovare v non dobbiamo fare altro che dividere il peso del solvente per il suo peso specifico: se M è il peso molecolare del solvente avremo $v = \frac{M\,N}{s}$ e quindi $p = \frac{n\,R\,T\,s}{M\,N}$. Si è preso il volume del solvente come se fosse il volume occupato dalla soluzione: trattandosi di soluzioni diluite ciò può ammettersi. Ora questo valore di p, cioè della pressione osmotica della soluzione, è dato da $h\,s'$ dove h è l' altezza

quale si stabilisce, e questa altezza, sperimentalmente parlando, è ben lungi dall'avere quei valori elevatissimi che corrisponderebbero alla pressione osmotica. (Vedi a pag. 208 le esperienze del Pfeffer).

ab e s' è il peso specifico della soluzione: e poichè si tratta di soluzioni molto diluite possiamo ammettere $s = s'$ e quindi

$$h = \frac{n R T}{M N}$$

E di qui intanto si ricaverebbe, poichè $M N$ è il peso del solvente, che l'altezza osmotica è indipendente dalla natura del solvente (1); conseguenza questa sulla quale l'esperienza non ci ha detto e probabilmente non ci potrà mai dir niente.

Se chiamiamo ora f la tensione di vapore del solvente e f' quella della soluzione e d la densità del vapore del solvente noi dobbiamo avere

$$f' = f - h\, d.$$

Anche per il vapore vale la formula $PV = RT$: in questo caso P è la tensione del vapore $= f$; e d, ossia la densità del vapore, è $\frac{M}{V}$ quindi $V = \frac{M}{d}$: da cui

$$f. \frac{M}{d} = RT\,;\ d = \frac{f M}{RT}$$

Sostituendo ora nell'equazione $f' = f - h\, d$

$$\text{il valore } h = \frac{n RT}{MN} \text{ e il valore } d = \frac{f M}{RT}$$

$$\text{avremo } f' = f - \frac{nRT}{MN} \cdot \frac{f M}{RT} = f - f \frac{n}{N}$$

da cui

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{N}$$

Importa osservare che a questa conseguenza precisa siamo giunti ammettendo in tutta la sua pienezza applicabile ai fenomeni della pressione osmotica la legge di Avogadro ed ammettendo di più che la densità del vapore del solvente sia normale.

Facciamo adesso il cammino inverso. Supponiamo di avere lo stesso l'apparecchio e supponiamo di avere l'equilibrio. Anche ora bisogna

(1) Questa conseguenza la trae l' Arrhenius. A me pare completamente superflua: è evidente che tutto deve essere indipendente dalla natura del solvente dal momento che questa non viene mai presa in considerazione.

ammettere che l'equilibrio si avrà quando la tensione di vapore della soluzione sarà uguale alla tonsione del vapore che si solleva dal solvente all'altezza *b* : supponiamo n molecole di sostanza disciolta e N di solvente : per la legge del Raoult, dice l'Arrhenius, si avrebbe : $\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{N}$: da cui $f' = f\left(1 - \frac{n}{N}\right)$ e

$f - f' = f\frac{n}{N}$ = Differenza tra la tensione di vapore del liquido e quella della soluzione.

Anche a questo proposito debbo notare che sotto questa forma non è la legge del Raoult che si considera e si prende quale base; ma è invece l'espressione teorica quale si ricava dalla dimostrazione del Van't Hoff o più precisamente, come vedremo, da quella del Planck : si potrebbe forse anche dire che si tratta di una semplicizzazione della formula esperimentale del Raoult, ottenuta supponendo la soluzione estremamente diluita, ma il fatto è che quale base di tutti i ragionamenti che ora esporremo viene presa una formula alla quale, rigorosamente parlando si giunge solo ammettendo la legge che si vuol dimostrare, o, in modo più generale, ammettendo l'identità tra le soluzioni ed i gas.

L'espressione $f - f' = f\frac{n}{N}$ dà la differenza di tensione in millimetri di mercurio : se σ è il peso di 1 litro di mercurio avremo che $\sigma f\frac{n}{N}$ (1) rappresenta la differenza di pressione espressa in chilogrammi per metro quadrato.

Ma la differenza di pressione tra il solvente e la soluzione è anche uguale alla differenza tra la tensione di vapore del solvente alla sua superficie e quella che esso possiede al di fuori del tubo, dentro la campana, all'altezza *b* : e questa differenza di pressione è precisamente uguale alla colonna di vapore *a b* : vediamo quale è il valore in pressione di questa colonna ed uguagliamolo poi alla espressione precedentemente trovata.

Un metro cubo d'aria a T e a f pesa :

$1,293\,\frac{273}{T}\,\frac{f}{760}$ dove 1,293 è il peso di un litro d'aria a 45° di latitudine e al livello del mare. Se si tratta di un gas, il cui peso molecolare sia M, un metro cubo peserà :

$\frac{M}{28,9}\ 1,293\ \frac{273}{T}\cdot\frac{f}{760}$: questo sarebbe dunque il peso di una colonna di vapore alta un metro ed avente per base un metro quadrato. Ora vediamo quanto nel caso nostro sarà alta quella colonna. Supponiamo che sia alta h : se il peso specifico della soluzione (o anche del solvente al solito) è s, h s sarà la pressione della colonna, pressione uguale alla pressione osmotica : volendola come si usa ordinariamente, esprimere al solito in millimetri di mercurio e chiamando x questa ultima pressione avremo :

$$x\ \frac{1}{1000}\ \sigma = h\ s\ ;\ \text{da cui}\ h = x.\ \frac{1}{1000}\ \frac{\sigma}{s}$$

e sostituendo questo valore di h nella espressione precedente avremo :

$x\ \frac{1}{1000}\cdot\frac{\sigma}{s}\cdot\frac{M}{28,9}\cdot 1,293\ .\ \frac{273}{T}\cdot\frac{f}{760}$ (2) che è la pressione della colonna di vapore che sta fra *a* e *b*.

Uguagliando ora le espressioni (1) e (2) avremo:

$$\sigma\ f\ \frac{n}{N} = x.\ \frac{1}{1000}\ \frac{\sigma}{s}\cdot\frac{M}{28,9}\ 1,293.\ \frac{273}{T}\cdot\frac{f}{760}$$

$$\frac{n}{N} = \frac{1,293}{28900.\ 760}\cdot x.\ \frac{M}{s}\cdot\frac{273}{T}$$

e ricavando il valore di x

$$x = \frac{n}{N}\cdot\frac{28900.\ 760}{273.\ 1,293}\cdot\frac{s}{M}\cdot T\ \ (3)$$

Di qui l'Arrhenius trae (loco citato, pag. 118) che essendo n, N, M, s grandezze costanti si può subito stabilire che la pressione osmotica deve esser proporzionale alla temperatura assoluta. Veramente il peso specifico non è quantità costante, e varia e precisamente diminuisce coll'aumentare della temperatura: sta bene che le variazioni sono relativamente piccole, ma nondimeno per certi liquidi molto dilatabili potrebbero esser tali da impedire che la legge si verificasse anche così all'ingrosso.

Supponendo per i pesi specifici dei liquidi esatta la formula del Mendelieff (1) $D_t = D_0 (1-kt)$, che pure dentro certi limiti si verifica assai bene, e facendo le necessarie sostituzioni, noi verremmo ad una espressione:

$x = CT (\alpha - kT)$ dalla quale, se non facciamo speciali restrizioni sui valori di α e k, non possiamo senza dubbio ricavare che la pressione osmotica deve essere direttamente proporzionale alla temperatura assoluta.

Nella espressione (3) NM sarebbe il peso del solvente od anche, al solito, quello della soluzione in chilogrammi: $\frac{NM}{1000\,s}$ sarebbe il volume della soluzione espresso in metri cubi; sostituendo abbiamo:

$$\frac{x\,V}{T} = n\,\frac{28,9 \cdot 760}{273 \cdot 1,293} = n\ 62,233.$$

Ora, dice l'Arrhenius, questa è l'espressione, l'uguaglianza che vale pei gas: x è la pressione in mm. di mercurio che viene esercitata da n molecole di un gas contenute in un volume di V metri cubi alla temperatura assoluta di T. Ma d'altra parte, per ipotesi, x è la pressione osmotica esercitata alla temperatura assoluta di T da una soluzione contenente n molecole di sostanza in un volume V, e quindi si può dedurre che la pressione osmotica di una soluzione è uguale (a temperatura uguale) a quella di un gas che nello stesso volume contiene lo stesso numero di molecole. Infatti se in quella espressione noi sostituiamo in luogo di T il valore 273 e in luogo di V il volume occupato a 0° dal peso molecolare di un gas, nel qual caso n viene ad essere uguale all'unità, noi troviamo per x il valore 760.

Veramente questa dimostrazione è assai interessante e sembrerebbe non lasciare nessun dubbio sulla legge del Van't Hoff: ma la prima obiezione che si presenta alla mente è appunto che essa prova troppo. Viene subito fatto di domandarci: ma pure ci sono delle cellule del Pfeffer per le quali, esperimentalmente, si trova per la pressione osmotica un valore diverso da quello teorico: ora queste cellule dovrebbero dare valori normali solo perchè sono poste dentro lo apparecchio che sopra abbiamo descritto?

(1) **Mendelieff** — Giornale della Società fisico-chimica russa. Anno 1884 [1]— La memoria è riportata in estratto nei Berl. Ber. Anno 1884. Referate pag. 129.

La quistione mi sembra che stia così. Dato un solvente e data una soluzione si stabilisce quale altezza deve avere, a una determinata temperatura, una colonna di vapore del solvente perchè essa eserciti una pressione uguale alla differenza di pressione che c'è fra quella del vapore del solvente e quella del vapore della soluzione. E, per calcolare questo valore, si prende come punto di partenza non la differenza vera delle due tensioni, ma sibbene una formula speciale che questa differenza esprime in funzione del numero delle molecole dei componenti la soluzione stessa.

Tutto questo indipendentemente dal concetto della pressione osmotica: potrebbero i fenomeni di osmosi non esistere e noi giungeremmo alla stessa conclusione.

Veniamo ora al caso pratico. Supponiamo di avere una cellula del Pfeffer, munita di tubo manometrico, con dentro una soluzione e, prima di stabilire qualunque pressione, immergiamola nel solvente: il liquido si innalzerà, ma le esperienze stesse del Pfeffer ci dicono che si innalzerà poco: ad ogni modo si raggiungerà un equilibrio: si avrà una soluzione un po' più diluita di quella impiegata, ma una soluzione omogenea in equilibrio: ora supponiamo di coprire colla campana: che cosa accadrà? La pressione del vapore al di fuori del tubo manometrico sarà molto maggiore di quella che ha la soluzione nell'interno del tubo, si intende allo stesso livello: seguendo il solito modo di ragionare, del solvente dovrebbe distillare nel tubo, ma allora l'equilibrio non c'è più e del liquido passa attraverso la parete semipermeabile: si avrebbe così un moto perpetuo e non saprei davvero come si possa fare per evitarlo. Si deve supporre che la distillazione possa seguitare sino a che non si è raggiunta quella altezza spaventosa? Ma questo ci apparo assurdo: se l'equilibrio osmotico si aveva quando il livello era ad una determinata altezza, non si potrà aver più quando l'altezza è maggiore: tanto più che, ammessa pure la diluizione della soluzione, anche questa tenderebbe a far diminuire, non a far crescere il livello nel tubo. Che sia sbagliata la supposizione che la distillazione avvenga? Secondo questa supposizione se sotto la campana ci fosse invece che una cellula del Pfeffer un apparecchio perfettamente analogo, ma non semipermeabile, e dentro una soluzione, il livello di essa dovrebbe crescere per l'acqua che distilla nel tubo manometrico, crescere sino a che non si ha eguaglianza nella tensione di vapore: s'intende che la soluzione andrà successi-

vamente diminuendo di concentrazione, cosicchè per avere l'equilibrio basterà un'altezza minore, ma nondimeno, se il tubo manometrico sarà abbastanza stretto e se si suppone di conservare agitando l'omogeneità della soluzione dovrà sempre raggiungersi un'altezza considerevole, p. es. per una soluzione al 50 0l0 di zucchero circa un trecento metri! Non credo che vi sieno esperienze in proposito e meritterebbe il conto di farle (1).

Tanto nella dimostrazione diretta che nella dimostrazione inversa si calcola sempre la densità del vapore in base al peso molecolare, alla tensione f e alla temperatura T: ora questo non è esattissimo: dal momento che si suppone che la tensione del vapore alla superficie libera del solvente è sensibilmente diversa che non a quella determinata altezza a cui corrisponde il livello della soluzione nel tubo, è evidente che anche la densità deve essere diversa e andrà successivamente diminuendo: quindi noi introduciamo, facendo il cal colo in quel modo, un valore più elevato di quello vero e che non è nemmeno un valore medio. Se prendessimo il valor medio non mi pare che si possa giungere a una relazione molto semplice e indipendente dai valori speciali delle tensioni di vapore.

In ultimo debbo ancora una volta far notare che quale base della precedente dimostrazione si prende una formula che è stata dedotta dalle così dette leggi della pressione osmotica, oppure dalla ipotesi generalissima del Planck di cui parlerò più avanti: quindi, a rigor di logica, la deduzione che si fa poi di quelle stesse leggi non sarebbe che un circolo vizioso. E non posso nemmeno astenermi dall'osservare che quando l'Arrhenius introduce nelle sue eguaglianze il volume della soluzione senza tener conto che esso varia colla temperatura, seguendo leggi speciali e da determinarsi volta per volta, egli implicitamente ammette la completa analogia delle soluzioni, anzi dei liquidi, coi gas. In altri termini mi sembra che le conclusioni sieno, almeno sino ad un certo punto, incluse nelle premesse.

(1) A proposito di equilibri analoghi a quelli considerati dall'Arrhenius sono stati dal Duhem e dai signori Gouy e Chaperon pubblicati dei pregevoli lavori che si trovano tutti nel Journal de Physique dal 1887 in poi. È facile accorgersi leggendo queste memorie che molte sono ancora le incertezze su questi argomenti e che spesso si confonde la pressione osmotica coll'altezza osmotica.

Riassunto generale della teoria del Van't Hoff ed osservazioni critiche in proposito.

Prima di passare oltre e dimostrare come questa teoria del Van't Hoff sulle soluzioni che abbiamo esposto nelle pagine precedenti abbia dato principalmente, se non esclusivamente, origine ad altra teoria assai più importante per la chimica, perchè ha con essa una relazione molto più diretta, sarà bene riepilogare brevemente e vedere quale concetto dobbiamo farci della pressione osmotica e dell'analogia tra le soluzioni ed i gas.

Esperimentalmente abbiamo visto che sono dei fenomeni osmotici speciali quelli che hanno dato origine, o che, per dir meglio, sono stati causa occasionale della teoria: fenomeni che si compiono con osmometri tali che non permettono, almeno dentro certi limiti, il passaggio delle sostanze disciolte e permettono quello del solvente: osmometri di tale sorta erano conosciuti per le soluzioni delle sostanze colloidi. Abbiamo visto che, esperimentando in modo che il liquido contenuto in tali apparecchi fosse a contatto diretto col mercurio di un manometro, si nota che una certa proporzionalità esiste tra la pressione che si sviluppa per l'entrata dell'acqua o del liquido nell' apparecchio e la concentrazione delle soluzioni; ed abbiamo anche visto, in modo però assai più dubbio, che la pressione osmotica cresce di una quantità presso a poco costante per uguali aumenti di temperatura e quindi, sempre con grossolana approssimazione, esiste una certa proporzionalità tra la pressione osmotica e la temperatura assoluta; queste proporzianalità eran però così lungi dal verificarsi con esattezza, che quelli scienziati che per i primi le scoprirono dissero variare le grandezze nello stesso senso, ma proporzionalità vera non esserci e non potere esserci. Esaminando l'assorbimento di acqua che si effettua nelle cellule libere, non chiuse cioè dal manometro, e la filtrazione sotto pressione che si può mediante di esse eseguire, vedemmo come piccola è la quantità di acqua che entra per endosmosi, piccola è quella che esce anche esercitando forti pressioni. Inoltre, misurando la pressione osmotica potemmo stabilire che per una soluzione di zucchero,

esaminata in una cellula con membrana di ferrocianuro di rame, si aveva una pressione osmotica uguale a quella che avrebbe avuto, alla stessa temperatura, un gas che nello stesso volume avesse contenuto la stessa frazione del peso molecolare che, del peso molecolare dello zucchero, era contenuta nella soluzione: ma dicemmo esser questo un puro caso, giacchè altre cellule davano, pure per lo zucchero, valori diversi e davano valori assai più grandi quelle cellule che per le proprietà loro erano da ritenersi come più perfette. Da tutto l'insieme ci potemmo formare l'idea che tali fenomeni sono dovuti principalmente all'azione della sostanza disciolta per il solvente, e sopra di essi influiscono la natura della membrana, la temperatura e la concentrazione delle soluzioni: la pressione osmotica dipendere principalmente dall'entrata dell'acqua nell'apparecchio, entrata che, per la poca compressibilità del liquido e per la resistenza che le cellule offrono, dà origine a pressioni fortissime. Inoltre vedemmo che questi fenomeni osmotici si debbono ritenere come proprietà molecolari e che soluzioni equimolecolari dànno luogo, in condizioni uguali, a fenomeni osmotici della stessa grandezza. Vedemmo di più come esperimentalmente si possa dimostrare che i fenomeni osmotici, quelli dell'abbassamento della tensione di vapore e del punto di congelamento sono correlativi: basta moltiplicare per un determinato fattore i numeri che misurano la grandezza dell'un fenomeno per avere quelli che misurano la grandezza dell'altro; se uno di questi fenomeni è molecolare anche gli altri due debbono esserlo.

Dicemmo esperimentalmente non essere affatto dimostrata per le soluzioni la legge di Mariotte e molto meno quella di Gay-Lussac: quella di Avogadro verificarsi solo in questo senso che soluzioni equimolecolari dànno origine a fenomeni osmotici della stessa intensità. Ora apparisce chiaro che non si è affatto autorizzati a stabilire per le soluzioni la formula $PV=RT$, dove la costante R avrebbe lo stesso valore che pei gas: supposto pure che P sia direttamente proporzionale a T e inversamente proporzionale a V, o, il che è lo stesso, direttamente proporzionale alla concentrazione, dovrebbe anche V esser proporzionale a T: ora nessuna esperienza è stata fatta per provare tale proporzionalità: bisognerebbe che il volume che occupa la soluzione, quello in fondo che occupa il li-

quido, variasse proporzionalmente alla temperatura assoluta mantenendo ferma la pressione, precisamente come accade pei gas: ora questo ripeto, non è stato provato e naturalmente è da credersi che, facendosi pure le esperienze dentro le cellule del Pfeffer, il liquido conserverà, con piccole modificazioni forse, le sue proprietà di liquido e non potrà mai avere l' enorme coefficiente di dilatazione che la teoria gli attribuirebbe.

Queste esperienze ad ogni modo furono la causa occasionale per la teoria del Van't Hoff, il quale, a me sembra, trasformò assai il concetto che dalle esperienze può ricavarsi. Egli attribuì alla pressione osmotica, la quale, stando all'esperienza, non è che la estrinsecazione, la misura del fenomeno dell'entrata dell'acqua nella cellula, una origine cinetica: suppose la pressione osmotica derivare dall'urto delle molecole della sostanza disciolta contro le pareti semipermeabili; quindi suppose analogia completa, da questo punto di vista, tra le molecole di una sostanza in soluzione e quelle di un gas chiuso in un recipiente: inoltre fece un passo avanti e si sbarazzò del solvente. Dico si sbarazzò, giacchè suppose che, nol modo stesso che in un determinato apparecchio a una data concentrazione corrisponde una determinata entrata d'acqua e quindi anche una determinata pressione osmotica, così ad una data pressione osmotica, deve corrispondere sempre una data concentrazione: aumentando la pressione si può scacciare il solvente, dunque, raddoppiando la pressione ridurremo a metà il volume, ossia porteremo al doppio la concentrazione; diminuendo la pressione del liquido entrerà dentro: se riduciamo a metà la pressione, il volume diventerà doppio ossia la concentrazione diventerà la metà: implicitamente poi ammette che lo stesso avvenga in relazione colla temperatura assoluta: raddoppiandola, e tenendo ferma la pressione osmotica, il volume deve raddoppiare: riducendola a metà, il volume deve diventare la metà e così via. — In tal modo è evidente che: 1° si considerano in queste esperienze subacquee le molecole delle sostanze disciolte come se fossero molecole gassose e dotate di tutte le loro proprietà: 2° si suppone che il solvente non ci sia; il solvente non rappresenterebbe che il volume in cui quelle molecole si trovano disseminate e questo volume lo possiamo considerare come il volume di un gas, cioè direttamente proporzionale alla temperatura assoluta, inversamente proporzionale alla pressione

osmotica. È evidente che in tal modo altro non si fa che stabilire *a priori* non esserci diversità alcuna tra la materia allo stato di soluzione diluita e la materia allo stato gassoso, dal momento che, nelle soluzioni, noi attribuiamo alle molecole delle sostanze disciolte tutte le proprietà di quelle gassose e supponiamo che il solvente non ci sia: non facendo poi nessuna ipotesi o considerazione speciale sulla natura delle molecole delle sostanze disciolte, è evidente che nessuna differenza ci può essere tra una soluzione ed un gas; ed è per conseguenza evidente che le leggi di Mariotte e di Gay-Lussac come possono dimostrarsi pei gas, potranno dimostrarsi *identicamente* per le soluzioni; e lo stesso è a dirsi per la legge di Avogadro che è, sino ad un certo punto, conseguenza delle altre due. Ed a proposito della dimostrazione di questa legge noterò come il Van't Hoff, dopo avere ammessa questa gassificazione delle soluzioni, suppone di più di avere in soluzione dei gas. Poichè il solvente è come se non ci fosse, è evidente che in fondo noi veniamo a considerare dei gas che si trovano in recipienti analoghi a quelli in cui si trovano sempre, giacchè per ipotesi le pareti semipermeabili non sono permeabili ai gas: nessuna meraviglia che questi gas abbiano la pressione che hanno sempre avuta dal momento che si studiano nelle condizioni in si cui trovano sempre e che il valore ordinario della pressione loro si introduce nei calcoli. — In conclusione: si fa nel modo il più ampio l'ipotesi che le sostanze in soluzione sieno gas e poi si dimostra (inutilmente quasi mi sembra) che, essendo gas, seguono le leggi dei gas.

Si potrà obiettare: mediante questa ipotesi il Van 't Hoff è riuscito a dimostrare a priori le leggi del Raoult sull'abbassamento della tensione di vapore e del punto di congelamento: si sono anzi potute prevedere delle relazioni, delle leggi che l'esperienza ha poi splendidamente confermate. Tutto ciò è vero: ma esaminiamo un po' più a fondo la cosa e vediamo se per giungere a quelle conseguenze, per stabilire quelle leggi è proprio necessaria la considerazione della pressione osmotica, ovvero basta un'ipotesi qualsiasi che stabilisca la completa analogia delle soluzioni e dei gas.

In primo luogo, come ebbi già occasione di avvertire, già dal Guldberg nel 1870 era stato dimostrato, basandosi sopra semplici considerazioni di equilibrio, che soluzioni aventi la stessa tensione di vapore dovevano avere lo stesso punto di congelamento, perchè,

alla temperatura di congelamento, la tensione di vapore sopra la soluzione e sopra il solvente (solidificato) deve essere la stessa. É noto che la tensione di vapore sopra una sostanza liquida non è la stessa che quella sulla medesima sostanza solida: malgrado le esperienze del Regnault, che era giunto alla conclusione che non c'erano differenze o almeno erano trascurabili, il Kirchhoff, James Thomson, il Moutier dimostrarono, basandosi sulla termodinamica, che queste tensioni di vapore debbono essere realmente differenti: le curve si incontreranno in un punto e precisamente nel punto pel quale passa la curva di fusione della sostanza solidificata (Punto triplo di James Thomson). Le esperienze del Fischer e del Ramsay confermarono quello che la teoria aveva fatto supporre. Ed anche fondandosi sulla termodinamica poterono Koláček e R. v. Helmholtz dimostrare la proposizione già dimostrata dal Guldberg. Riportammo brevemente a suo luogo la dimostrazione del Guldberg: dicemmo allora come dalla ispezione delle curve si poteva ricavare subito che quanto maggiore era la concentrazione delle soluzioni e tanto più basso doveva essere il punto di congelamento. Inoltre la termodinamica insegna che quanto più è grande l'angolo che la curva della tensione di vapore del solvente liquido fa con quella del solvente solido e tanto minore è l'abbassamento del punto di congelamento di una soluzione, tanto più questo, a condizioni uguali, è vicino al punto di congelamento del solvente: ma d'altra parte (è sempre la termodinamica che lo insegna) questo angolo è proporzionale presso a poco al calorico latente di fusione del solvente; perciò, quando tutto il resto è uguale, l'abbassamento del punto di congelazione deve essere presso a poco inversamente proporzionale al calorico latente di fusione del solvente, come abbiamo visto che è realmente nella formula del Van't Hoff. Così l'andamento generale delle leggi sugli abbassamenti delle tensioni di vapore e dei punti di congelamento può prevedersi indipendentemente da qualunque ipotesi e solo basandosi sulla natura del fenomeno stesso. Ed anche quando si è applicata la termodinamica ci si è contentati di eseguire dei cicli di trasformazione in cui si faceva svaporare e condensare il solvente o lo si immaginava dentro recipienti il cui volume poteva farsi cambiare, distendere o ristringere, ma non si è mai parlato di pressione osmotica. Potevano dedursi le leggi del Raoult senza introdurre altre considerazioni od ipotesi? Io credo

che no: trattandosi di leggi per eccellenza molecolari bisognava, volendole dimostrare, partire da dati di fatto o da ipotesi in cui i pesi molecolari figurassero, in cui più o meno direttamente entrasse la legge di Avogadro. L'ipotesi del Van 't Hoff in cui è ammessa la gassificazione completa della soluzione è ipotesi eminentemente molecolare e non vi è quindi da meravigliarsi se, applicandola, si è poi giunti a conseguenze e a formule in cui i pesi molecolari figuravano: l'ipotesi da cui siamo partiti è certamente più comprensiva delle conseguenze a cui siamo giunti.

Ora non è assolutamente necessaria l'ipotesi della pressione osmotica per stabilire a priori le leggi del Raoult, anche nelle loro particolarità diro così numeriche. Abbiamo già detto che il Van 't Hoff nel 1885 dedusse la legge del Raoult e quella tale relazione fra l'abbassamento molecolare del punto di congelazione, la temperatura assoluta di fusione del solvente ed il suo calorico latente di fusione, fondandosi sulla considerazione della pressione osmotica. Or bene il Planck nel 1887, senza conoscere il lavoro del Van 't Hoff e proseguendo studi da lungo tempo intrapresi, potè dedurre le stesse leggi (1). Egli si fondò sul principio universale del massimo dell'entropia ed applicò alle soluzioni alcune equazioni generali che gli avevano servito per le trasformazioni chimiche reversibili e per le mescolanze di gas perfetti; egli ammise che si trattasse di soluzioni molto diluite, cosicchè il numero delle molecole del solvente fosse molto grande rispetto a quello delle molecole della sostanza disciolta, e che il rapporto fra questi due numori non variasse variando la pressione e la temperatura. Fece inoltre l'ipotesi che, innalzando convenientemente la temperatura e convenientemente abbassando la pressione, tutte le sostanze disciolte ed anche il solvente si riducessero allo stato di gas perfetto, giacchè, per l'aumento di temperatura e la diminuzione di pressione, il legame delle molecole fra di loro può rendersi debole quanto si vuole e quindi che tutta la soluzione assumesse le proprietà di una mescolanza di gas perfetti: si potranno perciò ad essa applicare le equazioni a quella relative. E tutto questo, dice il Planck, senza preoccuparsi se questo stato si può in realtà raggiungere. E così fu il

(1) Planck-Vermehrnng der Entropie-Wiedemann's Annalen-T. XXXII, pag. 485. Anno 1887. Ueber die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen - Zeitschrift für physikalische Chemie-T. I, pag. 577. Anno 1887.

Planck il quale pose per il primo in modo esplicito la legge:

$$\frac{f - f^1}{f} = \frac{n}{N}$$

e non fu che posteriormente (1888) che il Raoult dallo studio delle soluzioni eteree trasse l'altra, esperimentalmente ancora non bene fondata:

$$\frac{f - f^1}{f} = \frac{n}{n + N}$$

E riguardo all' abbassamento del punto di congelazione potè il Planck stabilire la seguente formula, che scrivo usando i suoi simboli:

$$\theta_0 - \theta = \frac{\theta_0^2}{Q_0} \frac{n}{N_0}$$

dove θ_0 è il punto di congelamento assoluto del solvente, θ quello della soluzione, Q_0 è l'equivalente meccanico del calorico latente di fusione del solvente riferito a una molecola, n è il numero delle molecole della sostanza disciolta, N_0 di quelle del solvente. In questa formula il peso molecolare non si riferisce ad $H = 2$, ma invece come peso molecolare si prende quella quantità di materia che, allo stato di gas perfetto, nel volume 1, alla temperatura di 1, esercita la pressione di 1, quantità che, secondo la legge di Avogadro, è proporzionale al peso molecolare.

Riferendoci ai soliti pesi molecolari e al calorico latente di fusione espresso in calorie, e riportato all'unità di peso abbiamo:

$\theta_0 - \theta = 1,97 \dfrac{\theta_0^2}{q_0 M_0} \dfrac{n}{N_0}$ dove q_0 è il calorico latente di fusione ed M_0 il peso molecolare del solvente: moltiplicando tutto per M, peso molecolare della sostanza disciolta, avremo:

$M (\theta_0 - \theta) = 1,97 \dfrac{\theta_0^2 M n}{q_0 M_0 N_0}$, ma $\dfrac{n M}{N_0 M_0}$, non è altro che la concentrazione della soluzione cosicchè, riferendoci a una concentrazione dell' 1 % avremo $A_m = 0,0197 \dfrac{\theta_0^2}{q_0}$, ch' è appunto l'espressione trovata dal Van't Hoff.

Il fisico inglese J. J. Thomson, Professore a Cambridge, nel suo recentissimo libro — *Applicazioni della dinamica alla chimica e alla fisica* (1) — potè anch'egli stabilire a priori le leggi sugli abbassamenti della tensione di vapore e del punto di congelamento, applicando alle soluzioni soltanto il primo principio della termodinamica. E, per giungere a tali dimostrazioni, anche il Thomson fece solo l'ipotesi che le molecole di una sostanza disciolta esercitassero la stessa pressione che eserciterebbero se, alla stessa temperatura e nello stesso volume, si trovassero allo stato gassoso ed inoltre che la presenza delle sostanze in soluzione non alterasse le proprietà del liquido. In tal modo potè dimostrare la necessità delle leggi del Raoult e, riguardo ai punti di congelamento, anche quella tale relazione scoperta dal Van' t Hoff e dal Planck : egli giunse all'espressione $\frac{\delta\theta}{\theta} = -\frac{\omega}{\lambda\rho}$ dove $\delta\theta$ è l'abbassamento molecolare del punto di congelazione, θ il punto di fusione assoluto del solvente, ω la pressione ch'eserciterebbe un peso molecolare espresso in grammi contenuto in un litro, λ il calorico latente di fusione e ρ la densità del liquido : naturalmente per ω s' introduce il valore corrispondente dei gas. Da questa formula si ricavano i valori degli abbassamenti molecolari di Raoult : del resto questa eguaglianza può trasformarsi nell'altra generalissima.

Da tutto quello che ho esposto si può concludere che le leggi del Raoult si dimostrano a priori in tutte le loro particolarità tutte le volte che, considerando soluzioni estremamente diluite, si suppone che esse non sieno vere soluzioni, ma sibbene che la sostanza sciolta occupi sola lo spazio occupato dalla soluzione e le molecole si comportino come le molecole gassose; oppure si suppone che sostanza disciolta e solvente si trovino insieme come se fossero mescolanze gassose; insomma tutte le volte che tra le soluzioni ed i gas non supponiamo esistere differenze e le formule, trovate e provate per i secondi, le applichiamo senz'altro alle prime.

È evidente che tali ipotesi sono per eccellenza molecolari e le conseguenze che se ne deducono è naturale che sieno pure mole-

(1) J. J. Thomson — Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie (Traduziono tedesca — Leipzig. Verlag von G. Engel 1890) — Vedere specialmente alle pag. 211-253-310.

colari. Tutte le volte che consideriamo fenomeni o proprietà tali delle soluzioni che permettano in un modo o in un altro l' applicazione di cicli analoghi a quelli che già conosciamo, noi giungeremo a delle conseguenze tali per cui verremo a stabilire che quella tale proprietà è molecolare, vale a dire è manifestata in ugual grado da soluzioni equimolecolari. Potrà darsi che alcune delle conseguenze non sieno verificate dalla esperienza ed in tal caso bisognerà concludere che alcune delle premesse non erano giuste e che l'ipotesi della completa analogia tra le soluzioni ed i gas è troppo comprensiva : certo è che nel modo stesso che alcune proprietà si sono evidentemente manifestate come molecolari altre ce ne potranno essere che sieno tali, e quelle larghe ipotesi ce le faranno prevedere.

Ed ora potrà dirsi che tutto il ravvicinamento fondato sulla pressione osmotica sia sbagliato? Io non credo. Credo che in realtà l'esperienza non sia stata che la causa occasionale pel Van't Hoff per fondare la sua splendida teoria e credo di più che le cellule del Pfeffer e del Traube non rispondano nemmeno lontanamente alle proprietà che dovrebbero avere quelle immaginate dal Van't Hoff. Non si può escludere a priori che tali cellule non si potranno trovare : quello che possiamo affermare è che quelle che noi conosciamo si comportano molto differentemente. La cellula del Van't Hoff è una cellula ipotetica la quale permette, mi sia lecito dir così, di gassificare la soluzione, perchè appunto mediante di essa si può prescindere dal solvente e trattare la sostanza in soluzione come se fosse un gas. Le leggi di Mariotte, Gay-Lussac e Avogadro sono incluse nell'ipotesi stessa, la quale è di per sè sufficiente per la dimostrazione a priori delle leggi del Raoult, come è sufficiente qualsiasi altra ipotesi analoga. E nondimeno questo concetto della pressione osmotica credo sia stato di grande utilità per la scienza perchè ha permesso dimostrazioni assai semplici, assai accessibili ai chimici, perchè indipendenti anche dalla termodinamica, delle leggi del Raoult. Nè con ciò voglio dire che non sia possibile di trovare dimostrazioni altrettanto facili prescindendo dal concetto della pressione osmotica : certo è che quelle del Planck e di J. J. Thomson sono assai più difficili e difficile è pure farsi un'idea del come si possa giungere a quello stato di gassificazione supposto dal primo, quando ad esempio si tratti di so-

stanze non volatili a nessuna temperatura, come alcune minerali, o decomponibili, come quelle organiche fisse; e del come la pressione possa esercitarsi da una sostanza in soluzione quando il liquido esiste sempre, secondo che suppone il Thomson. Invece nelle dimostrazioni del Van't Hoff in apparenza almeno le cose sono assai più facili a concepirsi e, notisi bene, si perde molto meno di vista l'esperienza : possiamo anzi sempre figurarcela ed al liquido ed alle sostanze disciolte non facciamo perdere le loro proprietà fondamentali, ci contentiamo di modificarle. Di più stabilendo per le soluzioni l'equazione generale $PV = RT$ alle deviazioni dalle leggi dei fenomeni osmotici e da quelle correlative del Raoult si fu costretti ad attribuire una spiegazione analoga a quella che si dà pei gas che fanno eccezione alla legge di Avogadro. E così venne a stabilirsi quella teoria dell' Arrhenius sulla dissociazione elettrolitica, che è una delle più importanti che sieno mai state immaginate e che ha già fatto cambiare tanto le nostre vedute sulla interpretazione delle reazioni e dei fenomeni chimici (1).

(1) Mentre queste lezioni erano in corso di stampa il Prof. L. Meyer pubblicò una nota *Ueber das Wesen des osmotischenDruckes* (Zeitschrift für physikalische Chemie — T. V — pag. 23) — nella quale esterna l'opinione che la pressione osmotica non dipenda dalla sostanza disciolta, ma dal solvente e crede inoltre che non sia scelto bene il nome di pressione osmotica per la grandezza studiata dal Van't Hoff. A proposito della identità supposta dal Van' t Hoff tra la pressione osmotica e quella ordinaria dei gas egli emette il dubbio che possa trattarsi di coincidenze casuali. Il Van' t Hoff rispondendo al Prof. L. Meyer. (Zeitsohrift ecc. T. V — pag. 174) dice che la uguaglianza delle due pressioni non risulta solo dalle esperienze del Pfeffer, ma anche dalla legge di Henry, ed è provata poi dal verificarsi delle regole del Raoult che presuppongono una tale uguaglianza.

Io non posso fare altro che confermare quanto sono venuto esponendo. Senza tornar sopra alle esperienze del Pfeffer che di per sè non provano assolutamente nulla, debbo notare in riguardo alla dimostrazione a priori della legge di Avogadro che essa *non si deduce dalla legge di Henry*, ma bensì *esclusivamente in base alla teoria o ipotesi del Van't Hoff per i gas che seguono la legge di Henry.*

Riguardo poi alla prova a posteriori, tratta dal verificarsi delle regole del Raoult, risulta evidente da tutto quello che ho esposto che esse sono conseguenza di qualsiasi ipotesi generale e comprensiva sulla completa analogia tra le soluzioni ed i gas. Noterò in ultimo come il signor S. U. Pickering nella seduta del 7 marzo di quest'anno della Società fisica di Londra lesse un lavoro in cui mette in dubbio tutta la teoria della pressione osmotica fondandosi principalmente sul fatto delle deviazioni dalle leggi del Raoult, deviazioni che, secondo il suo parere, sono troppo grandi e non vanno nel senso indicato dalla teoria. (Nature — 3 aprile 1890).

Eccezioni alle leggi del Van't Hoff. Determinazione del coefficiente *i*. Ipotesi del Planck e dell' Arrhenius.

Nella sua prima memoria, pubblicata nel 1885, il Van't Hoff, dopo essere giunto all'espressione generale $PV = RT$, applicabile così bene ai gas come alle soluzioni, quando si considerino nel modo che sappiamo, fece notare come per le soluzioni *si ha in generale per R un valore differente da quello dei gas*, secondo il caso che si considera, ma che nondimeno a questo si avvicina e qualche volta è uguale. È per questo che il Van't Hoff propose come equazione generale per le soluzioni l'espressione $PV = iRT$ dove R è il noto valore dei gas, cioè 845, e *i* è un coefficiente espresso da un numero piccolo e che ordinariamente differisce di poco dall'unità (1). Se ci riferiamo all'unità di concentrazione, cioè a un solo peso molecolare, avremo:

$$PV = iRT;$$

se a *n* pesi molecolari:

$$PV = niRT$$

Queste espressioni diventano identiche a quella pei gas tutte le volte che si ha $i=1$.

Sulla natura di questo coefficiente *i*, così introdotto nella equazione generale dei gas, il Van't Hoff non fece allora nessuna considerazione speciale. Egli si proponeva principalmente di studiare gli equilibri chimici in soluzione e di esperimentare se le leggi e le formule generali che governano quelli gassosi, specialmente le dissociazioni, valgono anche per quelli in soluzione (2). Ora per i sistemi o totalmente o parzialmente gassosi e per i casi di trasformazioni reversibili vale la relazione generale $\frac{C_{''}^{n''}}{C_{'}^{n'}} = K$ dove $C_{''}$ e $C_{'}$ rappresentano le concentrazioni dei due sistemi,

(1) Van't Hoff—L'equilibre chimique ecc. citato sopra, pag. 19.

(2) Ibidem, pag. 2.

ossia le quantità dei componenti i sistemi nell' unità di volume dopo e prima della trasformazione, e $n_{\prime\prime}$ e $n_{\prime}$ il numero delle molecole necessarie alla trasformazione: così per es. nel sistema

$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ ($\rightleftarrows$ è il simbolo dell'equilibrio) $n_{\prime\prime}=2$ e $n_{\prime}=1$.

Il Van't Hoff si occupò, come dissi, di stabilire ciò che diventa questa formula generale quando si applica alle soluzioni: bisogna in tal caso basarci invece che sull'equazione PV = RT su quella modificata PV=iRT. Potendosi l'espressione $\frac{C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}}=K$ trasformare nell' altra $\frac{C_{\prime\prime}^{p_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{p_{\prime}}}=\text{Cost.}$, per le soluzioni si giungerebbe alla formula $\frac{C_{\prime\prime}^{\Sigma a_{\prime\prime} i_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{\Sigma a_{\prime} i_{\prime}}}=\text{Cost.}$, dove $C_{\prime\prime}$ e $C_{\prime}$ sono al solito le concentrazioni, ossia le quantità delle sostanze dopo e prima della reazione contenute nell' unità di volume, e le *a* sono il numero delle molecole che partecipano all'equilibrio dopo e prima.

Il Van't Hoff, che da principio non fece nessuna considerazione speciale sopra il significato fisico del valore di *i*, da lui introdotto nella scienza, si occupò invece di determinarlo esperimentalmente.

I metodi che egli propose per trovare i valori di *i* sono diversi. Il più diretto e il più semplice sarebbe di misurare la pressione osmotica: il valore normale dovendo essere quello dei gas nelle stesse condizioni, il rapporto tra il valore trovato ed il normale darebbe subito quello di *i*. Ma, già abbiamo avuto occasione di dirlo molte volte, i valori veri e diretti delle pressioni osmotiche non sono conosciuti che per pochissime sostanze e, anche per queste, non con molta sicurezza. A tale metodo per conseguenza non c' è neppure da pensare. Ve n' è però un altro, che non è sostanzialmente diverso, mediante il quale si ricava il valore di *i* non dalla pressione osmotica misurata direttamente, ma bensì dai coefficienti isotonici determinati dal De Vries e dal Donders e dal Hamburger. Il processo è assai semplice. Si vide già come lo zucchero si comporta, diremo così, in modo normale: vale a dire la pressione osmotica esercitata da una soluzione di

zucchero è identica, sempre ragionando come i sostenitori della teoria, a quella che eserciterebbe un gas nelle analoghe condizioni. Ora ricorderemo come il De Vries, stabilendo i suoi coefficienti isotonici e prendendo come base la grandezza del fenomeno osmotico nelle soluzioni di sal nitro, attribuì allo zucchero, ed in generale a tutte le sostanze organiche il coefficiente isotonico 2: questi coefficienti isotonici sono naturalmente proporzionali alla pressione osmotica: quindi se il coefficiente 2 rappresenta il valore normale, quello per cui i viene ad essere $= 1$, ne segue immediatamente che, *per trovare il valore di* i *dobbiamo solo per ogni determinata sostanza, dividere per 2 il suo coefficiente isotonico.*

Altri metodi poi ci sono, fondati non sulla conoscenza diretta o indiretta della pressione osmotica, ma bensì su quella della grandezza dei fenomeni che, secondo la teoria, ne sono una conseguenza necessaria, o che ad ogni modo, stando ai fatti, sono ad essa correlativi: voglio parlare degli abbassamenti del punto di congelamento e della tensione di vapore delle soluzioni.

Cominciamo dalla deduzione fondata sull'abbassamento della tensione di vapore. Ricorderò brevemente la dimostrazione (vedi p. 250). Nella prima trasformazione noi facemmo uscire a traverso la parete semipermeabile una tale quantità di solvente in cui fosse contenuto il peso molecolare della sostanza disciolta $\left(\frac{100M}{P}\right)$: il lavoro lo esprimemmo, per le ragioni esposte a suo tempo, mediante 2T. Ora è evidente che se non vale la relazione $PV = RT$, ma l'altra $PV = iRT$, il lavoro espresso in calorie non sarà 2T, ma $2iT$. La seconda trasformazione noi la eseguimmo sul vapore e la pressione osmotica non c' entra più, quindi non c'è da introdurre nessuna modificazione: il lavoro eseguito nella seconda trasformazione per ritornare allo stato primitivo era:

$2T\Delta\frac{100M}{PM'}$ e, se supponiamo di considerare una soluzione all'1 °/₀ (P=1), e di più una soluzione acquosa ($M'=18$) avremo nell'equazione finale:

$$2T\Delta\frac{100M}{18}=2iT \text{ da cui:}$$

$$i = 5{,}6M\Delta.$$

In altri termini: *il valore di* i *è uguale, per le soluzioni ac-*

quose, a 5,6 volte l' abbassamento molecolare della tensione di vapore.

Il valore di *i* può ricavarsi anche dall' abbassamento del punto di congelazione nel seguente modo, analogo al precedente. Nella dimostrazione che fu fatta per dedurre la legge degli abbassamenti molecolari noi giungemmo all'equazione :

$$\frac{100WA_m}{T} = 2T.$$

Questa sarebbe l' espressione della legge se la relazione fondamentale fosse PV= RT; ma se invece la relazione è PV = *i*RT, allora nel secondo membro comparisce 2*i*T invece che 2T : nel primo tutto resta uguale perchè esso è stato dedotto da considerazioni in cui la pressione osmotica non c'entra più: ora si avrebbe, ponendo in luogo di 2 il valore più esatto 1,97 :

$A_m = 0{,}0197 \frac{T^2}{W}$, se PV=RT, cioè se $i=1$, in altri termini se il valore di A^m è normale :

$A'_m = 0{,}0197 i \frac{T^2}{W}$, se PV=iRT cioè se *i* è differente da 1, o, in altri termini, se il valore dell'abbassamento molecolare non è normale. Avremo quindi :

$$i = \frac{A'_m}{A_m}$$

Concludendo: *il valore di* i *è uguale al quoziente dell'abbassamento molecolare del punto di congelazione trovato esperimentalmente per l'abbassamento molecolare teorico.*

Nella tabella seguente riporto i valori di *i* ricavati nei tre modi sopra esposti: come si vede, essi sono abbastanza concordanti:

SOSTANZE	*i* (Coefficienti isotonici)	*i* (Tensione di vapore)	*i* (Punto di congelamento)
$Na\ Cl$	1,76	1,98	1,89
$K\ Cl$	1,60	1,88	1,82
$NH_4\ Cl$	1,60	1,70	1,88
$K\ Br$	1,77	2,07	1,90
$K\ J$	1,76	2,09	1,90
$Na\ NO_3$	1,60	1,81	1,82
$K\ NO_3$	1,76	1,51	1,66
$K_2\ SO_4$	2,08	1,97	2,11
$Ba\ Cl_2$	2,34	—	2,62
$Mg\ SO_4$	1,04	—	1,04
Zucchero di canna	1	—	1
Id. invertito	1	—	1,04
Acido malico	1,05	—	1
Sostanze organiche in generale.	1 circa	—	1 circa

Il Van't Hoff dimostrò anche, in modo analogo a quello che già noi conosciamo, come per i gas i quali seguono la legge di Henry il valore di *i* deve essere uguale ad 1 e fece vedere infatti che, deducendo *i* dal punto di congelamento delle soluzioni acquose di H_2S, NH_3 e SO_2 realmente si ottengono dei numeri assai vicini all'unità. Del rimanente è appena necessario di avvertire che, nella dimostrazione della legge di Avogadro data dal Van't Hoff, ç' è

per ipotesi, implicitamente, che il valore di *i*, per un gas che segua la legge di Henry, deve essere uguale ad 1.

Certo è però che la teoria del Van't Hoff veniva ad essere scossa fortemente, ammettendosi l' equazione generale sotto la forma $PV=iRT$. Sta bene che, pel solito, il valore di *i* era espresso da un numero molto semplice, ma, ignorandosi il suo significato fisico, e non potendosi escludere a priori il caso che potesse assumere dei valori anche molto elevati, la legge che si voleva stabilire veniva in realtà a distruggersi. Infatti qualsiasi valore potrebbe soddisfare alla equazione generale scritta sopra, ove sulla grandezza e sulle variazioni di *i* non si facessero convenzioni o restrizioni determinate.

Il fisico svedese Arrhenius ed il fisico tedesco Planck, quasi contemporaneamente e l' uno indipendentemente dall' altro, completarono la teoria del Van't Hoff e cercarono di riportare le eccezioni alle stesse cause che determinano quelle analoghe nei corpi gassosi.

L' Arrhenius, dopo aver detto che il Van't Hoff ha dimostrato l'estensione della legge di Avogadro alle soluzioni in un modo tale da non lasciare il più piccolo dubbio, soggiunge che una certa difficoltà esiste però, ed è, che la legge è applicabile solo alla *maggior parte delle sostanze*, giacchè alcune, molte anzi, offrono delle eccezioni e precisamente hanno una pressione osmotica maggiore di quella che la teoria esigerebbe: e seguita poi :

" Quando un gas mostra una deviazione di tal genere dalla legge
" di Avogadro ciò si spiega ammettendo che esso sia dissociato.
" Un esempio molto conosciuto viene dato, ad alta temperatura,
" dal cloro, bromo e jodio i quali in quelle circostanze mostrano
" di essere dissociati negli atomi. Lo stesso espediente si può ap-
" plicare naturalmente per spiegare le eccezioni alla legge del Van't
" Hoff: ciò non si è fatto finora probabilmente per la nuovità della
" cosa, per le molte eccezioni conosciute e per le gravi objezioni
" che una tale ipotesi avrebbe sollevato per parte dei chimici (1). "

Data una tale spiegazione, il coefficiente *i* viene subito ad avere un significato fisico assai preciso : esso sarebbe la misura della

(1) Arrhenius— Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. Zeitschrift für physikalische Chemie, T. I., pag. 631. Anno 1887.

quantità di molecole che si sono dissociate in soluzione. Se esso è uguale all'unità quando non c'è nessuna molecola dissociata, sarà uguale a 2 quando il numero delle molecole è divenuto doppio, a 3 quando è divenuto triplo e così via discorrendo: se è compreso fra 1 e 2 vuol dire che la dissociazione non è certamente completa, cioè che il numero delle molecole non è raddoppiato ecc. ecc.

Supponiamo, per tenerci al caso più generale, di avere una soluzione contenente N molecole di sostanza disciolta, di cui m che non sono dissociate e n che sono dissociate: ciascuna molecola dissociandosi supponiamo che ne dia k più semplici: in tal caso si avrà:

$$i = \frac{m+kn}{N} = \frac{m+kn}{m+n}$$

Se k=1, ossia se ogni molecola resta inalterata, avremo naturalmente $i = 1$: se poi tutte le molecole sono dissociate avremo $i = k$, ossia i sarà uguale a 2, 3, 4... secondo che la molecola della sostanza in soluzione avrà la proprietà di scindersi in 2, 3, 4... molecole più semplici, sieno esse gruppi atomici oppure atomi che funzionano come molecole. Supponiamo che sopra 100 molecole 50 restino inalterate e 50 si dividano in due avremo $i = 1{,}50$: se 20 inalterate e 80 si dividono in due $i = 1{,}80$ e così via. È evidente che, conoscendo il valore di i e conoscendo il modo speciale di disgregamento della molecola, noi potremo dedurre il valore di n. È dunque i una misura della disgregazione che la molecola della sostanza disciolta ha subito per effetto della soluzione.

In modo non molto differente ragionò il Planck. Ricorderemo le sue formole:

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{N}; \quad \theta_0 - \theta = 1{,}97 \frac{\theta_0^2}{q_0 M_0} \cdot \frac{n}{N}$$ e, per le soluzioni acquose, $\frac{\theta_0 - \theta}{102} = \frac{n}{N}$

Osservò il Planck come spesso i dati forniti dall'esperienza non corrispondono con quelli che la sua teoria e le sue formule facevano prevedere. Da che ciò può dipendere? Naturalmente dal fatto che la teoria deve essere difettosa. Il Planck si domandò in qual punto la sua teoria poteva essere difettosa: nelle ipotesi prese come fondamento no, giacchè esse erano di natura troppo

generale: da una parte la validità del principio del massimo dell'entropia, dall'altra l'ipotesi che tutte le sostanze a temperatura sufficientemente alta e a pressione sufficientemente bassa possano prendere lo stato gassoso e che per esse allora sia applicabile la legge di Avogadro. Non resta altro, secondo il Planck, che ritenere sbagliata l' applicazione di questi principi generali, vale a dire supporre che il numero delle molecole della sostanza disciolta non sia quello che si prevede: che in soluzione vi sieno altre molecole di peso molecolare diverso, che le molecole primitive si sieno dissociate. In tal caso se le n molecole si sono dissociate dandone $n_1+n_2+n_3$... avremo (1):

$$\frac{f-f^1}{f}=\frac{\theta_0-\theta}{102}=\frac{n_1+n_2+n_3+\dots}{N}$$

Naturalmente, in tali casi, tanto l' abbassamento della tensione di vapore che quello del punto di congelazione assumono valori anormali e precisamente valori troppo elevati. Il Planck non tenne conto delle variazioni che potrebbero essere causate dal variare il numero delle molecole del solvente: a suo tempo vedremo perchè.

In tal modo dall'Arrhenius e dal Planck si stabiliva, fondandosi anche sopra leggi dedotte da principî matematici, che molte sostanze dovevano trovarsi dissociate, più o meno completamente, in soluzione. L' ipotesi non era nuova e già altre volte molti chimici e fisici o tacitamente o esplicitamente l'avevano proposta. Esamineremo ora da un lato se, stando alle teorie, questa ipotesi è necessaria conseguenza di esse, dall'altro se, prescindendo dalle teorie stesse, i fatti autorizzerebbero altre spiegazioni (2).

---

(1) Planck—Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie — Wiedemann's Ann. n. T. XXXII, pag. 502. Anno 1887.

(2) Vedere a proposito del coefficiente *i* l'importante memoria, del Prof. S. Pagliani - Sopra alcune deduzioni della teoria di van't Hoff sull' equilibrio chimico nei sistemi disciolti allo stato diluito - (Gazzetta chimica - T. 19, pag. 235 e 453).

Come l'ipotesi della dissociazione in soluzione sia una conseguenza delle teorie del Van't Hoff e del Planck.

È proprio necessario di ammettere, per renderci conto delle deviazioni dalle leggi che riguardano i fenomeni osmotici e quelli correlativi, che le sostanze in soluzione debbono essere disgregate? Non potrebbero le anomalie spiegarsi supponendo che la sostanza disciolta cambi le proprietà del solvente, che invece di essere disgregate o aggruppate le molecole della sostanza disciolta sieno invece polimerizzate o disgregate quelle del solvente, oppure supponendo che la sostanza in soluzione contragga combinazioni speciali col solvente? Esaminiamo queste ipotesi prima in relazione colla teoria del Van't Hoff e dell'Arrhenius; quindi in relazione con quella del Planck.

Per l'Arrhenius, che si fonda esclusivamente sulla teoria del Van't Hoff, il solvente è come se non ci fosse. Ed infatti: lo possiamo mandar via a piacer nostro, ed esso non figura che per la sua quantità, la quale è indipendente dallo stato di aggregazione molecolare: per conseguenza che il solvente sia polimerizzato o no viene ad essere lo stesso, cioè esso per questo solo fatto non potrà mai avere un'azione sulla pressione osmotica, a meno che polimerizzandosi, o totalmente o in parte, non perdesse le sue qualità di poter passare attraverso la parete semipermeabile. Similmente, poichè la pressione osmotica non dipende altro che dal numero delle molecole della sostanza disciolta che si trovano nell'unità di volume, così nessuna azione sopra di essa pressione osmotica potrà esercitare il fatto che la molecola del corpo in soluzione si unisca con una o più molecole del solvente. Il numero delle molecole attive, in riguardo alla pressione osmotica, resta perfettamente lo stesso: solo ci sarà da tener conto che la concentrazione diventerà un po' diversa da quella che si calcola partendo dai percentuali e dai pesi molecolari ed il volume un po' diverso da quello che si calcola basandosi sul peso del solvente: ma d'altra parte, dovendosi considerare soluzioni molto diluite è evidente che non si può trat-

tare che di piccolissime differenze. Di quì è facile il dedurre che p. es. la formazione d'idrati o la disidratazione in soluzione acquosa non possono esercitare che una piccolissima influenza, sempre purchè si tratti di soluzioni sufficientemente diluite, sulla grandezza dei fenomeni osmotici e sull'abbassamento della tensione di vapore e dei punti di congelamento. E ne consegue perciò che, basandosi sulla teoria del Van't Hoff, le eccezioni alle leggi da essa stabilite non possono derivare altro che dalle differenze, sopravvenute in soluzione, sullo stato molecolare delle sostanze disciolte.

Passiamo ora alle formule del Planck, le quali presentano dell difficoltà maggiori.

Noi abbiamo:

$$\frac{f - f^1}{f} = \frac{n}{N}$$

e per le soluzioni acquose:

$$\frac{\theta_0 - \theta}{102} = \frac{n}{N}$$

ed in generale:

$$\theta_0 - \theta = 1,97 \frac{\theta_0^2}{q_0 M_0} \frac{n}{N}$$

dove le diverse lettere hanno il solito significato.

Quì la cosa è un po' diversa: dalle formule si può ricavare che l'abbassamento relativo della tensione di vapore e quello del punto di congelamento dipendono non soltanto dal valore di n, ma anche da quello di N: quindi l'ottenere dei valori anormali, maggiori p. es. di quelli calcolati, può dipendere o dall'avere n un valore più grande di quello che dovrebbe, cioè dall'essere avvenuta una dissociazione della sostanza disciolta, oppure dall'averlo N più piccolo di quello che dal peso molecolare si calcolerebbe, la qual cosa avverrebbe nel caso di una polimerizzazione del solvente: inoltre il rapporto $\frac{n}{N}$ può variare, esser diverso da quello normale calcolato, se la sostanza disciolta contrae combinazioni col solvente oppure se si scinde dando un' altra sostanza ed il solvente, come appunto nel caso d'idratazioni o disidratazioni in soluzione acquosa. Parrebbe dunque che, fondandoci sulle formule del Planck, noi giungessimo a conclusioni diverse da quelle che si possono trarre dalla teoria del Van't Hoff. E debbo

quì avvertire come Eilhard Wiedemann, appunto ragionando sulle formule del Planck, obiettò alla teoria della dissociazione che le anomalie potevano spiegarsi ammettendo la polimerizzazione del solvente (1). La quale polimerizzazione non era a ritenersi improbabile, specialmente per l'acqua, che è, fra tutti i solventi quello che presenta le maggiori anomalie in riguardo ai punti di congelamento ed alle tensioni di vapore: ora l'acqua, come a tutti è noto, offre la particolarità del massimo di densità a 4° e si dilata poi tra 4° e 0°, cosicchè sembrerebbe quasi che, già a quella temperatura, ci sieno delle molecole solidogeniche le quali consterebbero dall' aggregazione di più molecole liquidogeniche.

Esaminiamo queste obiezioni e prima di tutto vediamo se realmente, stando alle formule del Planck, si debba ritenere che la formazione ad esempio di sali idrati e la perdita dell'acqua di cristallizzazione possano influire sui punti di congelamento e sulla tensione di vapore. Non vi ha dubbio che in questi e in simili casi il rapporto $\frac{n}{N}$ viene a cambiare: supponendo essere la concentrazione calcolata $\frac{n}{N}=\frac{1}{100}$ ossa verrebbe a trasformarsi nei rapporti $\frac{1}{99}-\frac{1}{98}-\frac{1}{97}$ e così via: ma d'altra parte però, essendo per ipotesi la soluzione molto diluita e non avvenendo in generale combinazioni molto complesse (sebbene non sia raro il caso dell'unione di una molecola di una sostanza con dieci e più molecole d'acqua), così si può concludere che tali unioni e decomposizioni non altereranno sensibilmente la tensione di vapore e il punto di congela mento delle soluzioni: a conclusioni poco dissimili eravamo giunti allorchè discutemmo la cosa in relazione alla teoria del Van't Hoff. Veniamo alla seconda obiezione: considerando le formule sembrerebbe irrefutabile la obiezione del Wiedemann, vale a dire che realmente una polimerizzazione del solvente servisse a spiegare, così bene come una disgregazione della sostanza disciolta, le deviazioni dalle leggi fondamentali. Ed infatti l' Ostwald potè solo replicare che se le eccezioni derivavano dalla polimerizzazione dell'acqua non si spiegava come alcune sostanze dessero valori, nor-

(1) E Wiedemann. Ueber die Hypothese der Dissociation der Salze in sehr verdünnten Lösungen (Zeitschrift für physikalische Chemie, T. II. pag. 241. Anno 1888).

mali, a meno che non si fosse voluto ammettere che queste, alla loro volta, si polimerizzassero tutte nella stessa misura che l'acqua: inoltre, non presentando i diversi sali in soluzioni equimolecolari gli stessi abbassamenti, avrebbe dovuto concludersi che la natura della sostanza in soluzione ha una grande influenza sulla polimerizzazione dell'acqua: e così invece di una sola ipotesi bisogna farne tre se voglionsi spiegare i fatti (1). E del rimanente poi si deve notare come, per gli altri solventi, si ha quasi sempre un eccellente accordo tra i valori trovati e quelli calcolati, malgrado che sia quasi certo p. es. che l'acido acetico deve essere bimolecolare; tale almeno si manifesta nelle soluzioni benzoliche e non è probabile, come già fu detto, che allo stato ordinario di liquido esso abbia una complessità minore di quella che ha in soluzione diluita.

Il Planck cercò di dimostrare matematicamente che per soluzioni estremamente diluite l'equilibrio, qualunque siasi, è indipendente da una eventuale polimerizzazione del solvente. Ma prescindendo da questa dimostrazione che non è, a dire il vero, accessibile alla maggior parte dei chimici, è facile il vedere che nella ipotesi stessa del Planck la polimerizzazione del solvente viene in un certo modo a rendersi innocua: si suppone infatti che la temperatura sia sufficientemente alta e la pressione sufficientemente bassa in modo che tutte le sostanze abbian preso lo stato gassoso: così stando le cose, può bensì concepirsi che alcune delle sostanze componenti la soluzione possano essersi disgregate, ma non certo il caso contrario a cui si oppone l'ipotesi: delle riserve sarebbero a farsi ove si trattasse di vapori che non seguano la legge di Avogadro (2). Inoltre il Planck fece notare che nella espressione $\theta_0 - \theta = 1{,}97 \frac{\theta_0^2}{q_0 M_0} \frac{n}{N}$, q_0 nel denominatore si unisce con M_0 e

(1) Ostwald. Bemerkungen zu den voranstehenden Aufsatze (Zeitschrift für physikalische Chemie, T. II, pag. 243, Anno 1888).

(2) Mentre stava rivedendo le bozze di stampa di questo lavoro è stata pubblicata dai signori Raoult e Recoura una memoria — *Sulla tensione di vapore delle soluzioni nell' acido acetico.* (Comptes Rendus. T. *110*, pag. 402, febbraio 1890). Gli autori hanno trovato che queste soluzioni si comportano in modo anormale e ciò attribuiscono al fatto che la densità di vapore dell' acido acetico, alla temperatura dell' esperienza, è anomala: tanto è vero che introducendo la densità vera, cioè il peso molecolare ad essa corrispondente, le anomalie spariscono. Ho già fatto osservare (vedi a pag. 250) che la deduzione termodinamica del Van't Hoff in riguardo alla legge del Raoult poteva considerarsi rigorosa solo

N ed il prodotto viene a rappresentare il calorico latente di tutto il solvente, quantità che è determinata dal suo peso assoluto e quindi è indipendente da qualunque considerazione sullo stato di aggregamento delle molecole. Ora questa ultima deduzione a dire il vero non mi sembra molto persuadente : prima di tutto questa spiegazione non varrebbe quando si considerassero le formule

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{N} \quad e \quad \frac{\theta_0 - \theta}{102} = \frac{n}{N}$$

dove è proprio lo stesso che aumenti n o diminuisca N : in secondo luogo poi se noi passiamo all'abbassamento molecolare noi avremo : $M(\theta_0 - \theta) = 1,97 \frac{\theta_0^2}{q_0} \frac{n M}{N M_0}$ dove il fattore $\frac{n M}{N M_0}$ non è che il rapporto del peso della sostanza disciolta al peso del solvente; moltiplicando per 100 questa quantità si ha il percentuale, che è del tutto indipendente dalla grandezza delle molecole dei componenti la soluzione. Il che vuol dire che, seguendo il ragionamento del Plank, si verrebbe a concludere che anche il disgregamento della sostanza disciolta non può avere nessuna azione. Insomma mi parrebbe che dalla sola discussione delle formule finali non si possa concludere nulla e che per giungere a delle conclusioni sicure bisogna piuttosto esaminare quali modificazioni subiscono le formule medesime allorchè si variano le premesse.

Stabilito in tal modo che, basandosi sulla teoria, si dove necessariamente ammettere le deviazioni alle leggi della pressione osmotica e a quelle dei punti di congelamento e delle tensioni di vapore essere causate da dissociazione o polimerizzazione delle sostanze disciolte, vediamo ora quali sono effettivamente queste eccezioni, quale è la loro natura, e se prescindendo da qualunque teoria, si può ricorrere ad altre spiegazioni per rendercene conto.

Prima di tutto è necessario dire che non possiamo prendere in considerazione che le soluzioni acquose. Sono le soluzioni nell'acqua quelle che offrono le eccezioni più notevoli e più numerose : inoltre, se considerassimo altri solventi, noi non potremmo fare dei con-

nel caso che il solvente avesse una densità di vapore normale: lo stesso è a dirsi per la dimostrazione del Planck. I resultati del Raoult potevano quindi prevedersi a priori. Non so però quanto sia esatto d'introdurre nel calcolo, come fa il Raoult, un peso molecolare frazionario

fronti, perchè, come è naturale, nè la pressione osmotica nè i coefficienti isotonici si sono potuti determinare in altri liquidi che l'acqua : per la tensione di vapore avremmo abbastanza dati, oltre che per le soluzioni acquose, anche per quelle eteree; ma d'altra parte non ci possono essere per le soluzioni eteree determinazioni di punti di congelamento. Rispetto ai punti di congelamento poi avremmo soluzioni in moltissimi solventi ; ma sono sempre, o quasi sempre , soluzioni di composti organici che si comportano quasi tutti nella stessa maniera; inoltre, ripeto, per gli altri solventi le eccezioni non sono così numerose nè così bene accertate come per l'acqua.

Riguardo alle misure dirette della pressione osmotica c' è poco da dire, perchè ne sono state fatte pochissime. Ricorderò soltanto che mostrai a suo tempo come le soluzioni di zucchero davano un valore così detto normale per la pressione osmotica, mentre quelle di solfato sodico davano un valore doppio; d'altra parte vedemmo che le soluzioni di salnitro si compòrtavano in modo normale.

Le esperienze del De Vries, rispetto ai coefficienti isotonici (misura indiretta della pressione osmotica), possono in tal modo riassumersi :

Sostanze	Coefficiente isotonico
Sostanze organiche, solfato e citrato di magnesio.	2
Sali alcalini con un atomo di metallo, terre alcaline con un solo radicale acido.	3
Sali alcalini con due atomi di metallo, terre alcaline con due radicali acidi.	4
Sali alcalini con tre atomi di metallo.	5

E, poichè lo zucchero si comporta normalmente in riguardo alla pressione osmotica, così ne possiamo concludere che normalmente si comportano pure le altre sostanze organiche ed invece in modo anormale i sali e che le anomalie si fanno sempre più forti di mano in mano che la molecola si complica. Per quanto sia

quasi impossibile far dei confronti, pure si può notare subito un disaccordo per il nitrato potassico, che, mentre si comporta in modo perfettamente normale nelle esperienze del Pfeffer, è invece anormale in quelle del De Vries.

Per ciò che riguarda l'abbassamento della tensione di vapore può dirsi pure in generale che si comportano in modo normale la maggior parte delle sostanze organiche e anormalmente i sali, comportamento normale chiamandolo quel che più si avvicina al teorico. Debbo però sin d'ora notare come il soggetto non è stato sino ad oggi studiato che pochissimo e incompletamente, e che si presentano molte anomalie le quali non riscontriamo nei punti di congelamento. Così ad esempio, secondo le ricerche del Tammann (1), è un caso frequentissimo che l'abbassamento della tensione non diminuisca proporzionalmente col crescere della concentrazione, come vorrebbe la legge del Wüllner. Inoltre, ciò ch'è assai importante per qualunque siasi teoria della dissociazione, spesso aumentando la diluizione non aumenta l'abbassamento molecolare della tensione del vapore, come esigerebbe qualunque ipotesi che o al solvente o alla diluizione attribuisse l'azione disgregante. E poichè era stato detto che le eccezioni sparivano ammettendo la formazione di idrati, il Tammann dimostrò invece che qualunque sia la supposizione che si faccia sulla idratazione delle sostanze disciolte, non è possibile di fare sparire le eccezioni. Risulta dalle esperienze del Tammann che lo abbassamento relativo della tensione di vapore, invece di essere una quantità costante, è una quantità che varia colla concentrazione: ordinariamente le variazioni in funzione della concentrazione sono espresse da una retta, ma qualche volta una sola non basta e ce ne vogliono due, oppure una curva: spesso poi, come abbiamo accennato, coll'aumentare della concentrazione aumenta lo abbassamento relativo della tensione del vapore. Recentemente R. Emden (1) il quale già nel 1887 aveva fatto delle misure sulla

(1) Tammann — Ueber die Gesetze des Dampfspannungen wässeriger Salzlösuugen von Babo and Wüllner — Wiedemann's Annalen. T. 36, pag. 692. Anno 1889. — Vedere anche l'importantissimo suo lavoro intitolato — Die Dampftensionen der Losüngen (Mémoire de l' Academie impériale des sciences de St. Pétersbourg T. XXXV, n. 9 — Maggio 1887) nel quale sono raccolti tutti i dati esperimentali.

(2) Emden — Bemerkungen zu dem Aufsatze des Herrn Tammann etc Wiedemann's Annalen, T. 38 — pag. 447. Anno 1889.

tensione di vapore delle soluzioni confermando la legge del Babo e del Wüllner, misure le cui conseguenze erano state messe in dubbio dal Tammann, cercò di dimostrare che le eccezioni alla legge stessa trovate dal Tammann non erano veramente tali, giacchè si riferivano a quantità che rientravano negli errori di osservazione. Ma la questione non è affatto risoluta, tanto più che l' Emden non ha mostrato coi numeri la verità del suo asserto. Il Planck si preoccupò della contraddizione che esiste fra la teoria e le esperienze del Tammann, alle quali accordò tutta la sua fiducia: egli suppose (1) che, nel modo stesso che lo stabilirsi dell'equilibrio chimico per un gas parzialmente dissociato, ad esempio l'acido iodidrico, esige lunghissimo tempo, cosicchè praticamente può dirsi che non si raggiunga, così debba accadere per le soluzioni diluite: questa potrebbe essere l'origine delle anomalie trovate dal Tamman ed anche l'origine delle numerose discrepanze trovate dai diversi esperimentatori nei loro studii sulle tensioni di vapore e i punti di congelamento. È evidonte che per ora ci sono molte incertezze in tutto questo campo di speculazioni e di ricerche esperimentali.

È interessante di notare come, esperimentando in soluzione alcoolica invece che in soluzione acquosa, quelle sostanze (p. es. i sali) che si comportano in modo anormale, offrono invece un comportamento perfettamente normale. Certo le esperienze non sono molte nè molto decisive e le eccezioni non sono nè poche nè insignificanti, ma si può nondimeno asserire, anche in relazione all'abbassamento della tensione di vapore, che sono specialmente le soluzioni acquose dei sali quelle che dànno luogo alle deviazioni maggiori, nel senso che i valori trovati esperimentalmente sono più grandi di quelli calcolati. Del rimanente già fu mostrato che vi è in generale una correlatività ben decisa tra i coefficienti isotonici e gli abbassamenti in questione.

Veniamo ora all'abbassamento del punto di congelazione. Per le ragioni già accennate non ci occuperemo che dei fatti relativi alle soluzioni acquose: per gli altri solventi i valori trovati coincidono

(1) Planck — Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen — Wiedemann's Annalen — T. XXXIV, pag. 139. Anno 1888.

abbastanza bene con quelli calcolati : se eccezioni si presentano sono il più spesso nel senso che il valore trovato è più piccolo del calcolato, il che accennerebbe a una polimerizzazione della sostanza disciolta. Del resto si tratta quasi sempre di soluzioni di sostanze organiche e, fondandosi sul loro comportamento chimico, bene spesso si riesce, caso per caso, a spiegare le anomalie, il loro speciale comportamento. Nelle soluzioni acquose il valore normale è, come è noto, circa 18, 5 e questo valore normale presentano le soluzioni di tutte quante le sostanze organiche, eccettuati gli ammoni, i composti solfinici (1) e i veri sali, i quali si comportano presso a poco come alcune sostanze inorganiche vere e proprie. Queste ultime non presentano invece che eccezionalmente questo valore e dànno sempre numeri più grandi.

Gli abbassamenti molecolari si manifestano, già ebbi occasione di dirlo, quali proprietà additive e possiamo dentro certi limiti calcolarli secondo il Raoult nel modo seguente : al valore del radicale elettro negativo si aggiunge quello del radicale elettro positivo, valutati ambedue secondo la seguente tabella :

Radicali	elettronegativi	monoatomici	(Cl, OH, NO_3. . . . .)	19
«	«	biatomici	(SO_4, CrO_4, CO_3 . . .)	9
«	elettropositivi	monoatomici	(H, K, NH_4 . . . . . .)	16
«	«	biatomici	(Ba, Mg, Zn. . . . . .)	8

Calcolando in tal modo si ha abbastanza accordo purchè si tratti di acidi e basi forti e di sali formati dalla loro unione o almeno di sali in cui sia forte l' uno dei componenti : se si tratta di sali in cui la base e l'acido sieno deboli, come gli acetati di allumina, di ferro, di piombo, od anche se si tratta di acidi e basi deboli, allora gli abbassamenti molecolari sono più piccoli e non differiscono di molto dal valore normale.

Resta adunque in tal modo stabilito: che le sostanze le quali offrono le maggiori eccezioni sia alle leggi della pressione osmotica, sia a quelle del Raoult sono specialmente gli acidi, le basi e i sali e principalmente gli acidi e le basi forti e i sali che risultano dalla

(1) Ciò risulta da numerose esperienze eseguite dal Dr. Tullio Costa e da me : queste esperienze saranno prestissimo pubblicate.

loro unione: che le eccezioni si manifestano sempre in questo senso che o i coefficienti isotonici o gli abbassamenti molecolari, sia della tensione di vapore, sia del punto di congelamento, esperimentalmente trovati sono più elevati di quanto dovrebbero essere. Questo implicherebbe, secondo la teoria, che la pressione osmotica dovrebbe avere, come per il solfato potassico si è riscontrato, un valore maggiore di quello normale o, diciamo meglio, di quello delle altre sostanze che, rispetto alle leggi, si manifestano come normali.

Vediamo quali spiegazioni possono darsi di questo fatto.

È inutile il dire che la prima idea che si presentò fu di ammettere, o un'azione speciale della sostanza disciolta verso il solvente, o una disgregazione di essa sostanza disciolta. Il Raoult da principio aveva supposto che fossero i sali quelli che davano i valori normali e che per conseguenza fossero da riguardarsi come anormali i valori più piccoli che ammise derivare da polimerizzazioni; ma ben presto egli riconobbe che questa ipotesi non era ammissibile (vedi pag. 257).

La formazione di idrati in soluzione non è sufficiente a spiegare le anomalie; quanto alla disidratazione è inutile occuparcene perchè non potremmo invocarla che raramente. — Tutte le volte che ci si riferisce agli abbassamenti molecolari è facile dimostrare che poca differenza c'è per questi valori, sia che il sale trovisi in soluzione allo stato anidro sia che vi si trovi allo stato di idrato. Supponiamo infatti di avere una soluzione di una sostanza, il cui peso molecolare sia m, in un solvente, il cui peso molecolare sia M, e supponiamo che la sostanza possa combinarsi col solvente dando origine al composto $m+nM$: se il percentuale della soluzione è p (calcolato allo stato anidro) avremo chiamando t l'abbassamento termometrico:

$A_m = \frac{t}{p} m$, per l'abbassamento molecolare corrispondente alla sostanza allo stato anidro, o, per dir meglio, allo stato primitivo. Supponiamo invece di avere in soluzione il composto $m+nM$, allora il percentuale varierà ed avremo:

$$m : nM :: p : x \text{ da cui } x = \frac{pnM}{m}$$

quindi la sostanza in soluzione sarà:

$$p+\frac{pnM}{m}$$ ed il solvente $$100-\frac{pnM}{m}$$ ed il percentuale diventerà:

$$p+\frac{pnM}{m} : 100-\frac{pnM}{m} :: p_1 : 100$$

$$p_1 = 100\frac{pm+pnM}{100m-pnM}$$

ed il nuovo abbassamento molecolare che sarà quello vero:

$$A'_{m+nM} = A_m - \frac{tnM}{100}$$

e nel caso dell'acqua, che sarebbe quello vero:

$$A'_{m+n18} = A_m - \frac{tn}{100}18 = A_m - 0,18tn \text{ (1)}$$

Ora è facile vedere come realmente, se una idratazione c'è, l'abbassamento molecolare calcolato supponendo la sostanza allo stato anidro, sarà maggiore di quello che deve essere; ma è facile anche vedere che in generale trattandosi di soluzioni diluite, per cui ordinariamente il valore di t non è maggiore di 2, anche nel caso di idratazioni con 10 molecole d'acqua non si avrebbero che differenze di tre o quattro unità negli abbassamenti molecolari, differenze cioè che presso a poco rientrano nei limiti degli errori di osservazione.

Naturalmente i coefficienti di abbassamento assumono valori assai diversi secondo che si faccia o no l'ipotesi della idratazione anzi in qualche caso si nota come il coefficiente di abbassamento sino ad una determinata concentrazione si mantiene costante: poi bruscamente varia e non è più costante o inversamente: questo comportamento è spesso indizio di idratazione e, facendo speciali ipotesi e calcolando in base ad esse i coefficienti di abbassamento se ne trovano esistere due p. es. costanti: uno relativo al sale anidro o in un determinato grado di idratazione, l'altro relativo al sale in un altro grado di idratazione. Così per esempio pel cloruro di rame: per le soluzioni diluite si ha coefficiente costante ammettendo in soluzione l'idrato $Cu\,Cl_2+12H_2O$, per quelle concentrate l'idrato $Cu\,Cl_2+4H_2O$. Anzi si ricava di qui un metodo per deter-

(1) In queste equazioni finali si è supposto col segno positivo l'abbassamento molecolare, cioè non si è considerato che il suo valore numerico.

minare il numero delle molecole d'acqua (1); sia M il peso del sale anidro ed A il suo peso molecolare e supponiamo che in soluzione la sostanza si unisca con *r* molecole d' acqua: avremo allora, in soluzione, invece di M parti di sale $M\left(1+\frac{18}{A}r\right)$ ed il solvente sarà $100-\frac{18r}{A}M$: chiamando S la concentrazione:

$$S=\frac{(A+18r)M}{100A-18rM}100$$

ed in un'altra esperienza:

$$S'=\frac{(A+18r)M'}{100A-18rM'}100$$

e dovendosi avere $S:S'::t:t'$ dove t e t' sono gli abbassamenti termometrici:

$$r=\frac{100A\,(Mt'-M't)}{18M.M'(t'-t)}$$

Ma riferendoci agli abbassamenti molecolari questa ipotesi, non sempre ammissibile d'altra parte per considerazioni chimiche, non sarebbe poi sufficiente a spiegare le anomalie. Oltre che non si potrebbe trattare che di piccole differenze, c'è anche da tener conto che tutte le volte che avvengono queste idratazioni il coefficiente di abbassamento non è costante, ma varia invece colla concentrazione: rappresentando le variazioni con una retta, questa si allontana dall' asse delle ascisse, come ultimamente ha dimostrato il Raoult (2). Supponiamo che un peso P della sostanza anidra sia disciolto in 100 gr. d' acqua e che si combini con p grammi di questo: il percentuale diventerà $\frac{(P+p)100}{100-p}$: se C è l'ab-

(1) Ostwald—Lehrbuch der allgemeinen Chemie, T. I, pag. 409.

(2) Raoult-Sur los progrès de la Cryoscopie—Grénoble 1889. Pag. 27.

bassamento termometrico, il vero coefficiente di abbassamento sarà :

$$\frac{C}{\frac{(P+p)100}{100-p}} = K$$

da cui, poichè K è una quantità costante, potrà ricavarsi la seguente relazione, dove $\frac{C}{P}$ sarebbe il coefficiente apparente di abbasssamento, quello cioè che realmente si determina:

$$\frac{C}{P} = \frac{p}{100P}\, C + K \left(\frac{p}{P} + 1\right),$$

che è l'equazione di una retta che si allontana dall'asse delle x.

Per tutte le ragioni esposte si può definitivamente concludere che l'ipotesi della formazione di idrati non è sufficiente per spiegare le eccezioni.

Veniamo dunque all'ipotesi della dissociazione. Le prime supposizioni che si fecero, furono che la disgregazione avvenisse nel solito modo ben conosciuto dai chimici e dai fisici: si tratta in generale di sali, quindi l'ipotesi più semplice era che si scindessero in acidi e basi. Ora chiunque conosce la termochimica, sa bene che realmente l'acqua può decomporre i sali, dando acido e base e quanto maggiore è la quantità d'acqua tanto più completa è la disgregazione. Ciò avviene per i sali formati da acidi e basi deboli. Questi sono caratterizzati dal fatto che assai piccolo è il loro calore di neutralizzazione e di formazione e di più dai fenomeni termici che accompagnano la diluizione delle loro soluzioni concentrate, e anche da alcuni cambiamenti nelle proprietà fisiche che pare accompagnano la diluizione, p. es. il cambiamento di colore. In alcuni casi, quando la base o l'acido è volatile, si può anche, mediante l'evaporamento della soluzione salina, cacciare l'una o l'altro ed in tal modo la disgregazione è resa anche più evidente. Al contrario i sali formati da acidi e basi forti sono caratterizzati dal grande calore di neutralizzazione, uguale sempre presso a poco qualunque sia l'acido e la base, e dal fatto che l'aggiunta di acqua non determina nelle loro soluzioni più concentrate nessun cambiamento termico. Alla prima categoria appartengono i borati, cianuri, solfuri...... specialmente delle basi più deboli; alla seconda i cloruri, solfati, nitrati... specialmente de-

gli alcali fissi che posson considerarsi come i sali più stabili e quelli che si sono sempre ritenuti come i più difficilmente decomponibili dall'acqua, anzi non decomponibili.

Il Mendelieff (1) per spiegare le deviazioni dalle leggi del Raoult fece appunto l' ipotesi di una simile dissociazione : egli ammetterebbe che quando si ha un composto

$MX (n+1) H_2O$ esso possa scindersi dando $MXn H_2O$ e H_2O oppure $MOH. mH_2O$ e $XH (n-m)H_2O$: od anche, se si ha in origine il composto MX, che esso possa dare MOH+HX, ciascuno di questi composti idrato o anidro alla sua volta. Ora quanto alla prima ipotesi è inutile occuparcene, perchè già ne abbiamo detto abbastanza: notisi poi che si tratterebbe di una disidratazione e si dovrebbero avere dei valori minori, non maggiori di quelli normali. Quanto alle altre due ipotesi non sono altro in fondo che quella della dissociazione in acido e base. Ora tale dissociazione, che pur dobbiamo ammettere in molti casi, è quella appunto di cui non c'è da parlare qui. Le eccezioni più notevoli alle leggi dei coefficienti isotonici e a quelle del Raoult sono presentate dai sali formati da acidi forti e basi forti, o almeno dai sali in cui sia forte uno dei due componenti : in altri termini sono i sali più resistenti a quella specie di disgregazione invocata dal Mendelieff. Aggiungasi che deviazioni uguali presentano anche gli acidi forti liberi e le basi forti libere, e, per tali composti, una dissociazione del genere sopra indicato è spesso inconcepibile: quale ipotesi dovrebbe farsi sulla dissociazione dell' acido cloridrico, che pure si allontana tanto dalle leggi di Raoult ? Dovremmo supporre in soluzione acido ipocloroso e idrogeno ? Anche non è facile rendersi ragione come possa avvenire p. es. che l' acido cloridrico e la potassa possano stare separati uno dall' altra senza combinarsi, mentre sono così avidi di unirsi. Aggiungasi inoltre, come fece notare l' Arrhenius, che se in una soluzione di cloruro potassico si dovesse ritenere che la potassa e l'acido cloridrico fossero separati, poichè la soluzione di acido cloridrico si diffonde molto più che quella di potassa, dovremmo trovare gli strati superiori della soluzione più ricchi in acido cloridrico, il che non è.

(1) Mendelieff—Giornale della società fisico-chimica russa, T. XXI, pag. 198. Anno 1889. Vedere la risposta dell'Arrhenius — Electrolytic Dissociation versus Hydration—Philosophical Magazine Vol. 28, pag. 30. Luglio 1889.

Riassumendo possiamo concludere che l' ipotesi del Mendelieff non è confermata dai fatti per quello che riguarda le deviazioni dalle leggi del Raoult: certamente la decomposizione in quel senso può avvenire ed avviene, ma sono appunto i sali per cui tale disgregazione non avviene quelli che, dal punto di vista della teoria che abbiamo esposto, si mostrano più completamente dissociati: di più tale ipotesi è nella maggior parte dei casi in contraddizione col comportamento delle soluzioni e conduce a conseguenze affatto strane. Non resta che una ipotesi, quella della dissociazione elettrolitica.

Questa teoria della dissociazione elettrolitica, conseguenza diretta e al tempo stesso validissimo appoggio di quella più generale sull'analogia tra la materia allo stato gassoso e la materia allo stato di soluzione diluita, costituisce ora un insieme di dottrine e ipotesi a parte: ed un campo tutto a sè di ricerche specialmente termochimiche e elettrochimiche ne forma la base esperimentale. Ed è perciò che io non intendo parlarne qui, tanto più che altro non potrei fare se non che esporre fedelmente quanto dall' Arrhenius, dall'Ostwald e dal Nernst è stato esposto. Non già che delle obiezioni non si presentino alla mente, ma esse però sono qui di natura tale che, per prendere corpo, dovrebbero essere accompagnate da esperienze; ed esperienze io non ne ho fatte e nemmeno altri in questo indirizzo ne hanno fatte.

Ed ora mi sia lecito sperare di aver dimostrata in questa lunga esposizione critica che l' analogia tra la materia allo stato gassoso e quella allo stato di soluzione diluita è appena da mettersi in dubbio. È appena da mettersi in dubbio io dico giacchè ogni teoria fondata sopra tale completo ravvicinamento porta a conseguenze che mentre sono importantissime, nuove, non prevedibili in altro modo, sono poi sempre confermate dai fatti in un modo tale che io non esito a chiamare meraviglioso, qualunque cosa possa dirsi in contrario. Quale sia la natura intima di questa analogia noi non sappiamo: sino a qual punto possa estendersi noi lo ignoriamo.

Spesso è vero abbiam dovuto riconoscere che per rendere più evidente il ravvicinamento, o, dirò meglio, per renderlo apparentemente più accessibile all' esperienza, si è caduti nell' errore di andare troppo al di là dell' esperiena stessa, cosicchè sopra una

sola e casuale si sono stabilite delle leggi che avrebbero dovuto essere fondamento a tutta la teoria; di più le esperienze si sono presupposte quando non erano state eseguite nè potevano esserlo. Spesso ancora abbiamo visto che si è abbandonato nelle deduzioni il rigoroso metodo scientifico, e delle dimostrazioni che altro non erano che circoli viziosi o riposarono sopra ipotesi false e contraddicenti il principio stesso che si doveva dimostrare, sono state introdotte nella scienza come prove rigorose. Ma tutto ciò se da un lato è spiegabile e scusabile perchè tanto nuova, tanto attraente e perciò pericolosa è la difficile teoria, dall'altro lato poi non scema valore all'ipotesi fondamentale intesa nel suo significato più largo, ipotesi che mentre è basata sopra un sorprendente ravvicinamento tra fatti chimici e fisici disparati e tra i quali si credeva non esistere alcun nesso, è poi confermata, ripeto, per tutte le conseguenze a cui conduce. È a ritenersi per fermo che questa ipotesi nel modo stesso che sin qui ha fatto scoprire tante e importantissime correlazioni nei diversi rami della Chimica fisica e della Chimica, potrà aucora, nella sua forma attuale e incompleta, portare grandissimi contributi allo sviluppo della scienza nostra.

Roma. Gennajo 1890.

Una nuova applicazione delle reazioni del Molisch.

Nota del dottor G. COLASANTI.

Nella seduta del 6 maggio 1886, il Molisch (1) comunicava all'Accademia delle scienze naturali di Vienna le ricerche fatte nell'Istituto di Fisiologia botanica di quell'Università, sopra due nuove reazioni colorate di alcuni idrati di carbonio e glicosidi, le

(1) H. Molisch—Zwei neue Zuckerreactionen. Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. XCIII, p. 912, 1886.

quali si manifestano allorchè detti corpi vengono trattati con pocho gocciole (1-2) di una soluzione alcoolica di α-naftolo, o timolo (15-20 %), con l'aggiunta dell'acido solforico concentrato.

Queste reazioni, ntili per i botanici, perchè applicabili alle reazioni microchimiche delle sezioni dei vegetali che contengono granuli d'amido, e per i fisiologi, perchè adatte a saggiare i liquidi normali e patologici contenenti zucchero, sono le più sensibili di quelle finora conosciute. Infatti, mentre secondo i calcoli del Worm-Muoller ed Hagen (1). la reazione del Trommer svela la presenza dello zucchero nella proporzione dello 0,0025 %. e quella del Fehling dello 0,0008 %: questa del Molisch è ancora sensibile per le soluzioni dello 0,00001 %. A mezzo di questa sensibilissima reazione, che gli zuccheri dànno direttamente e gli amidi indirettamente, il Molisch (2), appoggiando il modo di vedere del Brücke (3), Tuchen (4), Bence Jones (5), Pavy (6), Huizinga (7), Abeles (8), Schilder (9), Wedenski (10) ed altri, trovò che l' urina

(1) Worm-Mueller und Hagen—Ueber den Vorgang bei der Trommer'schen Probe. Pflueger's Arch. f. d. ges. Pysiologie, Bd. XXII, p. 391, 80.

(2) H. Molisch. IV. Nachweis des Zuekers in normalen menschlichen Harn l. c., p. 919, 1886.

(3) Brücke — Ueber die reducirenden Eigenschaften dee Harnes gesunder Mensben. Wien. Acad. Sitzungsber. Bd. XXVIII, p. 568, 1858.

Brücke. Ueber das Vorkommem von Zucker im Urin gesunder Menshen. l. c. Bd. XXIX, p. 346, 1858.

Brücke. Darf man Urin, in welchem der Zucker quantitative bestimmt werden soll, vorher mit Bleissig ausfällen? l. c. Bd. XXXIX, p. 10,. 1860.

(4) Tuchen. Ueber die Anwesenhait des Zuckers in normalen Harne. Virchw's Archiv, Bd. XXV, p. 267, 1862.

(5) Bence Jones. On sugar in the urine. Quarterly Journal of the chemical society of London, 1862.

(6) Pavy. On the recognition of sugar in healthy urine. London, 1876.

(7) Huizinga. Ueber den Nachweis von Traubenzucker in normalen Harne. Pflueger' Arch. f. d. ges. Physiologie, Bd. III, p. 496, 1870.

(8) Abeles. Ueber den Zuckergehalt des normalen menschlichen Harns. Centralbl. f. d. med. Wissensch. Bd. XVII, p. 33, 1879,

Abeles. Nachträgliches ueber den Zuckergehalt des normalen menschlichen Harns., l. c., p. 209.

Abeles. Beitraege znr Lehre vom normalen Harnzucker, l. c., p. 385.

(9) Schilder. Ein Beitrag zur Frage ueber den Zuckergehalt des normalen menschlichen Harns. Wiener med. Blaetter, N. 13, 1888.

(10) Wedenski. Zur Kenntniss der Kohlehydrate in normalen Harn. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XII, p. 127, 1889.

umana normale, anche molto diluita, costantemente contiene dello zucchero.

Queste reazioni con l'α-naftolo od il timolo, credute dal Molisch caratteristiche dello zucchero e di certi idrati di carbonio, secondo le ricerche del Seegen (1), sono pur date da vari corpi albuminosi puri ed albuminoidi, tanto bene che l'orina normale e diabetica. Questo fatto induce a ritenere che esse o non sono esclusive dello zucchero, o che l'azione dell'acido solforico, provocando uno sdoppiamento dei corpi albuminosi ed albuminoidi, dia luogo alla formazione di un idrato di carbonio, come fu già fisiologicamente ammesso da Cl. Bernard (2), Seegen (3), Thierfelder (4), v. Mering (5), Pflueger (6), Krukenberg (7), Wehmer e Tollens (8).

Alle obiezioni del Seegen, il Molisch (9) ha risposto facendo notare che le reazioni non si verificano con tutti i corpi albuminosi, che altre sono insignificanti o variano nella colorazione o nel modo di comportarsi del precipitato, mentre lo zucchero costantemente manifesta una marcata ed intensa colorazione blù. E che infine una nuova prova della presenza dello zucchero nell' orina

(1) J. Seegen. Einige Bemerkungen ueber zwei neue Zuckerreactionen. Centralbl. f. d. med. Wissensch., Bd. XXIV, p. 785, 1886.

(2) Cl. Bernard. Nouvelle fonction du foie. Paris, 1853.

Cl. Bernard. Leçons de physiologie expérimentale. Paris, 1855.

(3) Seegen. Ueber Zucker im Blute mit Rücksicht auf Ernährung. Pflueger's Arch. f. d. ges. Physiologie, Bd. XXXVII, p. 335, 1885.

(4) Thierfelder. Ueber die Bildung von Glykuronsäure beim Hungerthier. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. X, p. 163, 1886.

(5) J. v. Mering. Ueber exp. Diabetes. — Ueber Diabetes mellitus. Venhandlungen des Vund VI Congresses für innere Medicin in Wiesbaden, 1886-87.

(6) Pflueger. Ueber die synthetischen Processe und die Bildungsart des Glykogenes im thierischen Organismus. Pflueger's Archiv f. d. ges. Physiologie, Bd. XLII, p. 144, 1888.

(7) Krukenberg. Die Beziehungen der Eiweissstoffe zu albuminoïden substanzen und den Kohlehydraten. Sitzungsberichten der Jenaischen Gesellschaft f. Medic. und Naturwiss. Jahrg. 1885.

(8) Wermer und Tollens. Ueber die Bildung von Lävulinsäure, eine Reaction aller wahren Kohlenhydrate. Liebig's Ann. d. Chemie, Bd. CCXLIII, p. 314, 1887.

(9) H. Molisch. Zur kenntniss meiner Zuckerractionen. Centralbl. f. d. med. Wissensch. Bd. XXV, p. 34 e 49, 1887.

normale umana si aveva nella bella colorazione violetta che l'orina presenta, se viene riscaldata con l'aggiunta dell'acido cloroidrico e dell'α-naftolo. Ma ad onta di questa replica, Leonardo Mayer (1) ottenendo le stesse reazioni con il distillato dell' orina normale, ritenne le prove del Molisch come poco sicure per la dimostrazione dello zucchero nel secreto renale fisiologico; mentre Salkowski (2) notò che esse erano punto date dall'orina che aveva subito la fermentazione ammonicale.

Erano le cose in tali termini, allorchè Ladislao v. Udránszky (3) trovò che, come già Mylius (4) aveva notato per la reazione del Pettenkofer (5) con gli acidi biliari, la reazione del Molisch con l'orina era dovuta, non alla presenza dello zucchero che essa fisiologicamente non contiene, ma al furfurolo formatosi a spese di un idrato di carbonio che il Landwher (6) e Wedenski (7) prima, e l' autore stesso poi, sì direttamente (8) come, unitamente al Salkowski (9), indirettamente (10) avevano dimostrato fra i componenti normali dell'orina umana.

Continuando le mie ricerche sulle reazioni dell' acido solfociani-

(1) L. Mayer. Ueber den Nachweis von Zucker in Harn. Dissert. Inaug. Erlangen 1887.

(2) Salkowski. Ueber die Bildung von fluechtigen Fettesäuren bei der ammoniakalischen Harngährung. Hoppo-Seyler's Zeitsch. f. physiol. Chemie, Bd. XIII, p. 264, 1889.

(3) L. v. Udrànszky. Ueber Furfurolreactionen. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XII, p. 355, 1888 e Bd. XIII, p. 248, 1889.

(4) Mylius. Zur Kenntniss der Pettenkofer'schen Gallensäurereaction. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XI, p. 492, 1887.

(5) Pettenkofer. Notiz. ueber eine neue Reaction auf Gallo und Zucker. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, p. 90, 1844.

(6) Landwehr. Ueber die Bedeutung des thierischen Gummis. Pflueger's Archiv f. d. ges. Physiologie. Bd. XXXIX, p. 193, 1886, XL, p. 21, 1887.

(7) Wedenski, l. c., p. 122.

(8) Salkowski, l. c., p. 269.

(9) L. v. Udrànszky. IV. Ueber den Nachweis von Kohlehydraten in Menschenharn durch Furfurolbildung, l. c., Bd. XII, p. 377, 1888.

(10) L. v. Udrànszky. Ueber die Beziehung einiger in dem Harne bereits vorgebildeten, oder daraus durch einfache Proceduren darstellbaren Farbestoffe zu den Huminsubstanzen. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XI, 537, 1887, Bd. XII, p. 33, 1888.

co (1), ho avuto l'opportunità di osservare che una delle reazioni del Molisch, quella che si ottiene a mezzo dell'α-naftolo (2), bene si presta per la dimostrazione, anche di quantità piccolissime, di detto acido, dando con esso una bellissima reazione colorata. Infatti, operando secondo i dettami del citato autore, cioè versando poche gocciole della soluzione alcoolica dell'α-naftolo al 20 % in una soluzione allungatissima di rodanato potassico, e quindi, senza punto agitare il liquido, aggiungendo il doppio in volume dell'acido solforico concentrato, nel fondo del tubo da saggio, si vede apparire un anello di una bellissima colorazione verde smeraldo, dovuta, come ha trovato L. v. Udránszky, (3) alla reazione dell'α-naftolo, come s'avvera allorchè si opera sulle soluzioni di glucosio, quando si ha la precauzione di non dibattere il contenuto della provetta. Ma, agitando un poco la mescolanza, l'anello verde ben presto scompare e ad esso si sostituisce un' uniforme, intensa e bellissima colorazione violetta permanente dovuta all' acido solfocianico.

Una condiziono necessaria alla buona riuscita dell'operazione si è di adoperare soluzioni allungatissime che contengano solo delle traccio di solfocianato sodico o potassico, altrimenti si ha un totale imbrunimento del liquido e lo sviluppo d'idrogeno solforato.

Allorchè il liquido tenuto in riposo si raffredda, subito, sotto l'occhio dell'operatore, si forma un grandissimo numero di cristalli lunghi, finissimi, aghiformi, bianchi, splendenti, d' aspetto vitreo quali raggruppati o nuotano sospesi nella parte superioro del contenuto del tubo da saggio od aderiscono alle pareti di esso.

Osservati al microscopio, appaiono costituiti da semplici lamelle sottilissime, a margini netti e regolari, diafane refrangenti la luce, friabilissime con frattura regolare, raramente dentellata e per la loro figura geometrica, somigliano molto ai cristalli d'ippurato di calce descritti e disegnati nell'atlante del Robin e Verdeil (4) (tav. 21ª fig. 2ª).

(1) Colosanti. Una nuova reazione dell' acido solfocianico. Bullettino della R. Accademia medica di Roma, Anno XIV, p. 184, 1887-88.

(2) Molisch I. Zuckerreaction mit α-Naphtol un Schwefelsäure, l. c., p. 912

(3) L. v. Udrànszky I. Ueber diejenigen Substanzen, welche mit Furfurol und Säuren Farbestoffe bilden, l. c., Bd. XII, p. 361, 1888.

(4) Robin et Verdeil, Traitè de Chemie anatomique et physiologique normale et pathologique. Atlas, pl. XXX, fig. 2ª. Paris 1853.

Questa forma lamellare caratteristica si ripete costantemente, ed è visibile ad occhio nudo, allorchè, con ripetute cristallizzazioni si ottengono dei grandi e belli cristalli macroscopici i quali mantengono sempre l'originaria forma.

Se in cambio d'attendere che la mescolanza dell' acido solforico con il liquido da saggio spontaneamente si raffreddi, la provetta viene artificialmente raffreddata, i cristalli si formano quasi istantaneamente, rapprendendosi nella parte superiore del liquido in una massa cristallina, raggruppata a covoni, la quale qualche volta trascina seco la parte colorata della mescolanza.

Se poi, invece di tenere il tubo da saggio in riposo, il liquido si agita per un certo tempo, i cristalli appaiono sotto forma di piccole squamette bianche lucenti sottilissime che osservate al microscopio si vede che altro non sono che i frammenti più o meno grandi, più o meno regolari dei sopradescritti cristalli.

I menzionati cristalli, purificati con ripetuti cristallizzazioni e quindi ossidati con acido nitrico, dànno luogo alla formazione di una massa gialla prodotta dalla introduzione dell' NO^2 nel nucleo naftalinico. Protraendo l' ossidazione, portando a secchezza e riprendendo il residuo con acqua, allorchè si aggiunge qualche gocciola di cloruro di bario, si forma del solfato di bario. Ciò evidentemente dimostra che nel nucleo naftalinico doveva essere entrato uno o più residui dell'acido solforico, donde la formazione del colore giallo (*Martiusgelb*) per il trattamento con l' acido nitrico.

Secondo le ricerche di L. v. Udrànszky (1), alcune reazioni colarate dell'α-naftolo con il furfurolo presentano assorbimenti spettroscopici caratteristici. Ho voluto ripetere qualche identica osservazione con il liquido colorato che si ottiene dalla reazione con l'acido solfocianico, ma le ricerche riuscirono negative non presentando esso alcun assorbimento notevole, tranne uno leggiero nella zona violetta, dovuto alla semplice sovrapposizione del calore della mescolanza.

La reazione del Molisch non si ottiene solo con le soluzioni di-

(1) Gscheidlen. Ueber das constante Vorkommen einer Schwefelcyanverbindung im Harn der Säugethiere. Pflueger's Arch. f. d. ges. Physiologie, Bd. XIV, p. 401, 1877.

luite dei solfocianati, ma puranche con l' acido solfocianico che il Gscheidlen (2) ed io stesso (1) abbiamo dimostrato contenuto nell'orina, quale componente normale.

Infatti, preparando l' orina nel modo indicato dal Gscheidlen si ottiene la medesima colorazione , come allorchè si opera sulle soluzioni pure dei solfocianati nei quali si versano poche gocciole della soluzione alcoolica d'α-naftolo e dell' acido solforico concentrato.

Anche in questo caso , per ottenere una bella colorazione, è necessario che l' orina venga alquanto diluita con acqua distillata, avanti che su di essa si versi la miscela indicata dal Molisch, altrimenti la reazione è quasi negativa o punto caratteristica.

Tanto poi che trattisi di soluzioni pure di solfocianati o d'orina preparata secondo i dettami del citato autore, una sola è la reazione che si avvera, cioè quella con l'α-naftolo. Infatti, se in cambio dell'α-naftolo si impiega l' altro reattivo immaginato dal Molisch, cioè il timolo (3), la reazione è negativa, non avverandosi nè la colorazione rosso rubino propria del glucosio, nè altra colorazione significante e caratteristica.

---

(1) Colasanti, l. c., p. 186.

(2) In altra mia nota " Mittheilung ueber eine neue Reaction auf Sulfocyansäure. " im Moleschott's Untersuchungen, Bd. XIV. Giessen, 1889, ho ricordato il metodo Gscheidlen, per preparare l'orina, onde dimostrarvi direttamente la presenza dell' acido solfocianico a mezzo del percloruro di ferro o del solfato di rame.

(3) Molisch II, Zuckerreaction mit Thymol und Schwefelsäure, l. c., p. 915.

Ulteriore reazione dell'acido solfocianico.

Nota del dott. G. COLASANTI.

In alcune ricerche sull'acido solfocianico (1), mi fu dato di rilevar che, oltre le reazioni già note del Treviranus (2), Sertoli (3), Böttger (4) e Solera (5), con successo, se ne può impiegare un' altra, molto sensibile, fondata sulle proprietà riducenti del ricordato acido.

Per il primo, il Cohnheim (6), basandosi sulle proprietà riducenti di alcuni tessuti animali, introdusse nella tecnica microscopica, quale prezioso reattivo microchimico, il cloruro d' oro acidificato con l' acido acetico, che più tardi il Loewit (7) vantaggiosamente adoperò, acidificandolo coll'acido formico.

Di questo reattivo, recentemente, hanno fatto applicazione alla chimica fisiologica Axenfeld (8) ed Agostini (9). Il primo per svelare la presenza dell' albumina nei liquidi normali e patologici, l' altro quella dello zucchero. Axenfeld usò lo stesso metodo del

(1) Colasanti. Una nuova reazione dell'acido solfocianico. Gazzetta Chimica, t. XVIII, p. 397.

Colasanti. Una nuova applicazione delle reazioni del Molisch. Vedi la nota precedente.

(2) Treviranus. Biologie, Bd. IV, p. 332, 1814.

(3) Sertoli. Ricerche sul solfocianuro potassico della saliva. Il Morgagni, tom. V, fasc. 7.

(4) Böttger. Nachweis einer Rhodanverbindung in Speichel. Arch. di Pham. Bd., CXCVIII, p. 59.

(5) Solera. D'una particolare reaziono della saliva. Rendiconti del Reale Istituto lombardo di scienze e lettere. Serie 2, vol. X, p. 371, 1877.

(6) Cohnheim. Ueber die Endigung der sensiblen Nerven in der Hornaut. Virchow's. Archiv. Bd., XXXVIII, p. 343, 1867.

(7) Loewit. Die Nerven der glatten Muskulatur. Wiener Accadem. Sitzungsber. Bd., LXXI, p. 426, 1875.

(8) Axenfeld. Un saggio sull' albumina. Lo sperimentale, vol. LIV, p. 178, Firenze, 1884.

(9) C. Agostini. Nuovo reattivo per la ricerca del glucosio. Annali di Chimica e Farmacologia. Serie 4ª, vol. III, p. 228, 1886.

Loewit, solo diluendo il cloruro d'oro 1 : 1000, Agostini, mettendo in pratica la stessa soluzione aurica, sostituì l' acido formico con l'idrato potassico 1 : 20. In ambedue i casi il cloruro d'oro è sensibilissimo, esso è capace di svelare tanto l'albumina, come il glucosio nelle proporzioni di 1 : 100,000.

Ho fatto uso del reattivo di Agostini e l'ho trovato utilissimo per indicare la presenza dell' acido solfocianico. Infatti se poche gocciole di una soluzione aurica, alcalinizzata con l' idrato potassico o sodico, si versano in una provetta contenente una soluzione allungata di solfocianato di sodio o di potassio, o quindi il tutto si riscalda, si vede apparire una bellissima colorazione violetta, per riduzione dell' oro metallico in polvere finissima, che con il raffreddamento precipita in fondo al tubo da saggio.

Ripetendo più volte queste reazioni ho potuto rilevare che la riduzione del cloruro d'oro si effettua molto meglio, se, como nella prova del Böttcher, all' idrato sodico o potassico si sostituisce il carbonato di sodio in soluzione satura;

che la soluzione aurica del Gerlach (1) (1 : 10,000) presta eccellenti servigi, tanto quanto le soluzioni 1 : 1000 dell' Axenfeld ed Agostini;

che la riduzione dell'oro si avvera quasi istantaneamente, anche a freddo, se la soluzione solfocianica non è troppo diluita;

che la reazione è molto sensibile, bastando qualche centimetro cubo di una soluzione solfocianica nella proporzione di 0,01 % per ridurre il cloruro d'oro;

che l'acido solfocianico dimostrato da me a mezzo del solfato di rame (2), e dal Gscheidlen (3) con il sesquicloruro di ferro, nell' orina umana normale, e da questi volumetricamente calcolato allo stato di solfocianato sodico, nella proporzione di 0,0314 per ogni litro d'orina, non riduce le soluzioni auriche nella maniera indicata per i solfocianati puri ed il glucosio, ma bensì acquistano

(1) Gerlach. Zur Anatomie des menschlichen Rückenmarks. Med. Central. Jahrg., N. 24, 1867.

(2) Colasanti L. c., p. 187, anno 1888.

(3) Gscheidlen. Ueber das costante Vorkommen eines Schwefelcyanverbindung im Harn der Säugethiere. Pflueger's Arch. f. d. ges. Physiologie, Bd. XIV, p. 401, 1877.

Loewit, solo diluendo il cloruro d'oro 1 : 1000, Agostini, mettendo in pratica la stessa soluzione aurica, sostituì l' acido formico con l'idrato potassico 1 : 20. In ambedue i casi il cloruro d'oro è sensibilissimo, esso è capace di svelare tanto l'albumina, come il glucosio nelle proporzioni di 1 : 100,000.

Ho fatto uso del reattivo di Agostini e l'ho trovato utilissimo per indicare la presenza dell' acido solfocianico. Infatti se poche gocciole di una soluzione aurica, alcalinizzata con l' idrato potassico o sodico, si versano in una provetta contenente una soluzione allungata di solfocianato di sodio o di potassio, e quindi il tutto si riscalda, si vede apparire una bellissima colorazione violetta, per riduzione dell' oro metallico in polvere finissima, che con il raffreddamento precipita in fondo al tubo da saggio.

Ripetendo più volte queste reazioni ho potuto rilevare che la riduzione del cloruro d'oro si effettua molto meglio, se, come nella prova del Böttcher, all' idrato sodico o potassico si sostituisce il carbonato di sodio in soluzione satura;

che la soluzione aurica del Gerlach (1) (1 : 10,000) presta eccellenti servigi, tanto quanto le soluzioni 1 : 1000 dell' Axenfeld ed Agostini;

che la riduzione dell'oro si avvera quasi istantaneamente, anche a freddo, se la soluzione solfocianica non è troppo diluita;

che la reazione è molto sensibile, bastando qualche centimetro cubo di una soluzione solfocianica nella proporzione di 0,01 °/₀ per ridurre il cloruro d'oro;

che l'acido solfocianico dimostrato da me a mezzo del solfato di ramo (2), e dal Gscheidlen (3) con il sesquicloruro di ferro, nell' orina umana normale, e da questi volumetricamente calcolato allo stato di solfocianato sodico, nella proporzione di 0,0314 per ogni litro d'orina, non riduce le soluzioni auriche nella maniera indicata per i solfocianati puri ed il glucosio, ma bensì acquistano

(1) Gerlach. Zur Anatomie des menschlichen Rückenmarks. Med. Central. Jahrg., N. 24, 1867.

(2) Colasanti L. c., p. 187, anno 1888.

(3) Gscheidlen. Ueber das costante Vorkommen eines Schwefelcyanverbindung im Harn der Säugethiere. Pflueger's Arch. f. d. ges. Physiologie, Bd. XIV, p. 401, 1877.

Poggendorff, e servendomi dell'elettrometro capillare (1). La differenza di potenziale alla estremità del reostato di misura era costantemente mantenuta ad 1 Volt, paragonandola prima e dopo le osservazioni con una coppia modello. I metalli sperimentati Zn, Cd, Pb, Sn, Cu e Ag, venivano per ogni misura accuratamente puliti con sabbia silicea, ed immersi nella soluzione da studiarsi, la quale era contenuta in piccoli vasi della forma indicata dalla annessa figura, e riuniti immergendone le parti affilate in una soluzione di acido solforico. Le misure sono state fatte paragonando il metallo da studiarsi, allo Zn, al Cd, od al Pb immersi in una soluzione normale di acido solforico. Lo Zn, ed il Cd erano amalgamanti.

Nella seguente tabella si trovano in $^1/_{100}$ Volt le forze elettromotrici dei differenti metalli, nelle differenti soluzioni, in rispetto allo zinco immerso nell'acido solforico. Le misure, fatte più freqnentemente in rispetto al cadmio, sono poi state calcolate in rispetto allo zinco per addizione.

I numeri che si trovano lungo una medesima colonna verticale danno per conseguenza, trascurandone le forze elettromotrici di contatto fra i liquidi e quelle che hanno sede nel contatto fra i metalli, le quali, se misurate dall'effetto Peltier, sono trascurabili, la forza elettromotrice di uno stesso metallo immerso in liquidi differenti.

(1) Zeitschrift f. Phys. Chem. Band I, pag. 403.

Elettrolito	quantità per litro	Zn	Cd	Pb	Sn	Cu	Ag
Acido solforico	$^1/_2$ H_2SO_4	000	36,6	51,3	51,3	100,7	121,3
Idrato sodico	Na OH	—32,1	19,5	31,8	0,2	80,2	95,8
Idrato potassico	HOH	—42,5	15,5	32,0	— 1,2	77,0	104,0
Solfato sodico	$^1/_2$ Na_2SO_4	1,4	35,6	50,3	51,4	101,3	120,9
Iposolfito sodico	$Na_2S_2O_3$	—5,9	24,1	45,3	45,7	38,8	64,8
Nitrito potassico	KNO_2	11,8(1)	31,9	42,6	31,1	81,2	105,7
Nitrito sodico	$NaNO_2$	11,5	32,3	51,0	40,9	95,7	114,8
Cromato potassico	$^1/_2K_2CrO_4$	23,9(1)	42,8	41,2	40,9	94,6	121,0
Bicromato potassico	$^1/_2K_2Cr_2O_7$	72,8	61,1	78,4	68,1	123,6	132,4
Solfato potassico	$^1/_2$ K_2SO_4	1,8	34,7	51,0	52,4	101,1	123,6
Solfato ammonico	$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	—0,5	37,1	53,5	57,6(1)	101,5	125,7
Ferricianuro pot.	$^1/_4$ $K_4Fe\,Cy_6$	—6,1	33,6	50,7	41,2	(1)	87,8
Ferrocianuro pot.	$^1/_6$ $K_6Fe_2Cy_{12}$	41,0(2)	80,8	81,2	130,9	110,7	124,9
Solfocianato pot.	K CNS	—1,2	32,5	52,8	52,7	52,5	72,5
Nitrato sodico	$NaNO_3$	4,5	35,2	50,2	49,0	103,6	114,6
Nitrato di stronzio	$^1/_2$ $Sr(NO_3)_2$	14,8	38,3	50,6	48,7	103,0	119,3
Nitrato di bario	$^1/_8$ $Ba(NO_3)_2$	21,9	39,3	51,7	52,8	109,6	121,5
Nitrato potasisco	KNO_3	(1)	35,6	47,5	49,9	104,8	115,0
Clorato potassiso	$^1/_5$ $KClO_3$	15-10,0 (1)	39,9	53,8	57,7	105,3	120,9
Bromato potassico	$^1/_6$ $KBrO^3$	13-20,0 (1)	40,7	51,3	50,9	111,3	120,8
Cloruro ammonico	NH_4Cl	2,9	32,4	51,3	50,9	81,2	101,7
Joduro potassico	KF	2,8	22,5	41,1	50,8	61,3	61,5
Cloruro sodico	NaCl	—	31,9	51,2	50,3	80,9	101,3
Bromuro potassico	KBr	2,3	31,7	47,2	52,5	73,6	82,4
Cloruro potassico	KCl	—	32,1	51,6	52,6	81,6	107,6
Solfito sodico	$^1/_2$ Na_2SO_3	—8,2	28,7	41,0	31,0	68,7	103,7
Ipobromito sodico	(3)	18,4	41,6(1)	73,1	70,6(1)	89,9	99,7
Acido tartarico	1 mol.	5,5	39,7	61,3	54,4(2)	104,6	123,4
»	$^1/_2$ mol.	4,1	41,3	61,6	57,6	110,9	125,7
Tartarato sodicopot.	$^1/_2$ mol.	—7,9	31,5	51,5	42—47	100,8	119,7

(1) incost.
(2) dopo un certo tempo.
(3) venne adoperata una soluzione della quantità di bromo corrisp. in una sol. di NaOH=1l.

I numeri contenuti in questa tabella, sebbene sieno la media di determinazioni non sempre fra loro molto concordanti, sono tuttavia sufficienti per dare una idea generale del modo col quale la forza elettromotrice di un metallo varia colla natura del liquido nel quale si trova immerso. In modo speciale si osserva che i sali ordinarii danno valori sensibilmente della stessa grandezza, mentre le deviazioni più forti si osservano in questi elettroliti, pei quali è presumibile una azione speciale sul metallo. Gli agenti di ossidazione, in modo particolare, aumentano la differenza di potenziale del metallo rispetto allo zinco nell' acido solforico, mentre gli agenti di riduzione e le soluzioni alcaline la diminuiscono. Le differenze che si osservano dipendono anche dalla natura del metallo.

Proprietà di alcuni sali di berillio e dei corrispondenti composti di alluminio.

Nota di FAUSTO SESTINI.

La ricerca e la determinazione della glucina (od ossido di berillio) è piuttosto difficile per le precauzioni e la molta oculatezza che si richiede per non prendere per ossido di berillio la piccola quantità di allumina che può in certi casi sciogliersi per l'azione dei liquidi alcalini ed in generale dei reattivi che si ritengono come molto ben adatti per separare tra loro i due ossidi ora nominati. Per acquistare qualche notizia utile a chi abbia da ricercare l'ossido di berillio insino ad ora sì raramente trovato in natura , presi la via più facile e sicura che si presenti in simili casi. Mi proposi, cioè, di preparare alcuni sali dello stesso genere per esaminare alcune proprietà specifiche del sale alluminico in confronto di quelle del sale berillico; ma per ora non sono giunto ad ottenere che gli scarsi resultati, che brovemente descrivo.

Fosfati gelatinosi di berillio e di alluminio.

Ho preparato il fosfato alluminico precipitando con soluzioni di fosfato bisodico ($PO^4 Na^2H+10 H^2O$) l'allume potassico purificato con successive cristallizzazioni e sciolto in acqua, adoperando un leggero eccesso del sale sodico; ed in egual modo ho preparato il fosfato berillico dal solfato ben cristallizzato ed opportunamente purificato $=$ Be $SO^4+3 H^2O$.— I due precipitati voluminosi sono stati lavati con acqua stillata tiepida insino a che si ebbero traccie di solfati nell'acqua di lavatura; lavatura che ha richiesto 4 e 6 giornate di quasi continua sorveglianza. Per lo più al 3° o al 4° giorno si è pure lavato con acqua stillata fredda; ma i saggi qualitativi avendo fatto conoscere che l'acqua se non conteneva più solfati, dava sempre piccolo precipitato bianco gialliccio con nitrato di argento acido e reazione manifesta (precipitato giallo) con la soluzione nitromolibdica , continuai a lavare per altri tre giorni di

seguito. A questo punto vedendo che l' acqua di lavatura offriva ancora assai facilmente (col molibdato) la reazione caratteristica dei fosfati, e notando che il volume del fosfato di berillio era molto diminuito, dovei inferirne che i due fosfati di berillio e di alluminio erano un poco solubili nell'acqua, e che il primo doveva esserlo assai più del secondo.

Nella analisi qualitativa e quantitativa delle ceneri non di rado si separano i fosfati alcalino-terrosi per mezzo dell' acido acetico; per tale ragione pensai che convenisse stabilire il grado di solubilità non solo del sosfato di berillio, ma anche quella del fosfato di alluminio nell' acqua più o meno acidalata dallo stesso acido organico; giacchè quest'ultimo fosfato, sebbene si giudichi generalmente insolubile, da molto tempo avevo riconosciuto che pur si discioglie un poco nei liquidi contenenti acido acetico libero (1).

Presa una porzione di 2 grammi di fosfato gelatinoso di berillio, lavato e bene sgocciolato, fu seccata ed infuocata, e lasciò 6 °/₀ di fosfato berillico anidro e bianchissimo. Altre porzioni uguali di fosfato gelatinoso furono poste in un recipiente con tappo smerigliato insieme con acqua stillata che conteneva acido acetico in determinata quantità.

Esp.a a)—In 100 c.c. di acqua con 2 °/₀ di $C_2 H_4 O_2$ sospesi gr. 2 di fosfato gelatinoso: agitai spesso, dopo 24 ore filtrai 40 c.c. del liquido passato per filtro asciutto, evaporai in capsula di platino, tirai a secco, infuocai ed ebbi un residuo bianco di gr. 0,022; quindi i 100 cc. di soluzione avevano disciolto gr. 0,055 di fosfato anidro di berillio, in cui trovai 74,9 °/₀ di $Ph^2 O^5$ in luogo di 74,2 °/₀, forse perchè nell'infuocamento si era formato pirofosfato.

Esp.a b)—In 100 c.c. di acqua con 10 °/₀ di $C_2 H_4 O_2$ sospesi al solito 2 gr. di fosfato di berillio gelatinoso; di frequente rimescolai; dopo 24 ore filtrai ed evaporai 40 c.c. di soluzione che la-

(1) Nel 1875 (Gazz. Chim. Ital., Vol. V., pag. 252) pubblicai una nota dalla quale risultava: 1° che l'ortofosfato ferrico non è assolutamente insolubile nell'acido acetico; 2° che il cloruro ammonico non fa in modo alcuno aumentare la solubilità di questo fosfato nella acqua acidalata con acido acetico; 3° che anche l'acqua fredda può togliere un poco di acido fosforico da quel fosfato fin ad ora ritenuto come affatto insolubile nell'acqua stillata. Infatti in 100c.c. di acqua contenente 10 °/₀ di acido acetico si sciolgono 0,0068 di fosfato ferrico.

sciò gr. 0,069 di fosfato anidro; quindi 100 c.c. di soluzione con 10 °/₀ di acido acetico ne avevano lasciato gr. 0,1725.

Da queste due prove discendeva legittimamente la conclusione che un litro di acqua con 2 °/₀ di $C_2 H_4 O_2$ può disciogliere gr. 0,550, con 10 °/₀ di $C_2 H_4 O_2$ gr. 1,725 di fosfato anidro (con pirofosfato?) di berillio, od una quantità corrispondente di ortofosfato berillico.

Contemporaneamente istituii le seguenti esperienze:

Esp.ª c— 2 gr. di fosfato gelatinoso alluminico (contenente 11,2 °/₀ di fosfato anidro) furono sospesi in 100 c.c. di soluzione acquosa con 2 °/₀ di $C^2 H^4 O^2$; dopo 24 ore 40 c.c. di soluzione filtrata, con l'evaporazione lasciò gr. 0,015 di fosfato alluminico anidro: quindi 100 c.c. di quella soluzione aveva disciolto gram. 0,0375 di sale. L' acqua acidulata non aveva disciolto solamente fosfato alluminico ($Ph^2 Al^2 O^8$): di fatto nel sale anidro ottenuto come residuo dell' evaporazione trovai 87,1 °/₀ di $P^2 O^5$, in luogo di 58,4 °/₀; di più l' allumina separata era leggermente colorata di rossiccio per traccie di ossido ferrico. Probabilmente con l'acido acetico il fosfato alluminio dà origine ad una piccola quantità di fosfato acido più solubile del fosfato gelatinoso.

Esp.ª d—2 gr. di fosfato alluminico identico a quello dell'esp.ª precedente furono sospesi in 100 c.c. di soluzione contenente 10 °/₀ di $C_2 H_4 O_2$; dopo 24 ore 40 c.c. di liquido filtrato con l'evaporazione lasciarono gr. 0,012 di fosfaro anidro di alluminio; che ragguaglia a gr. 0,030 per 100 c.c.

In conclusione il fosfato gelatinoso di berillio, è molto più solubile del fosfato alluminico (parimente gelatinoso) nelle soluzioni contenenti acido acetico libero. A me sembra ciò nonostante che la leggerissima solubilità del fosfato alluminico nell'acido acetico possa nuocere alla precisione di alcune determinazioni analitiche solite a farsi nell'analisi delle ceneri; e che potrebbesi trarre qualche profitto nell' analisi di alcune ceneri della non piccola solubilità del fosfato berillico in quell'acido organico. Oltre la solubilità così differente dei due fosfati da me posti a confronto ho verificato che havvi una altra differenza tra di loro, ed assai importante. La soluzione acetica del fosfato berillico (tanto quella con 2 °/₀, quanto l' altra con 10 °/₀ di $C_2 H_4 O_2$) se si scalda adagio adagio s' intorbida, e giunta presso all' ebullizione lascia precipitare un

abbondante sedimento bianco, che ha proprietà e composizione ben diversa dal fosfato gelatinoso, come ora ora vedremo. Invece la soluzione acetica del fosfato alluminico fatta bollire non si intorbida in modo ben manifesto, oppure se qualche volta diviene opalina, non dà origine a quantità apprezzabile di precipitato.

Per conoscere la composizione del composto che si depone della soluzione acetica del fosfato berillico, ho proceduto alla sua preparazione procurandomi prima il fosfato biberillico PhO_4 Be″H per mezzo del solfato corrispondente e del fosfato bisodico usato in lieve eccesso. Il precipitato bianco dapprima semigelatinoso, lavato con acqua fredda ripetutamente infino a che cedè traccia di solfato, fu seccato tra carta; indi venne sosposo, perchè si disciogliesse in una soluzione contenente 25 °/₀ di acido acetico, e mantenuto per 24 ore alla temperatura di 12 a 15°.

Filtrato il liquido, si scaldò e prima che bollisse si intorbidò; si fece bollire per mezz' ora, e si raccolse in un filtro scaldato a circa 100°; indi si lavò a freddo con poca acqua, e poi con alcoole a 50° G. L., si seccò tra carta e si sottopose all' analisi, determinando in una porzione l' acqua a 100°, a 180°, e al color rosso: in altra porzione determinando l' acido fosforico col metodo molibdico, e nel liquido separato dal fosfomolidato ammonico venne precipitata in ultimo la glucina con ammoniaca; indi si sciolse di nuovo nel carbonato ammonico, e si valutò secondo il metodo di Joy allo stato di ossido.

In altra preparazione presi gr. 2,5 di fosfato biberillico seccato tra carta, che stemperai in 1000 c. c. di soluzione con 20 °/₀ di acido acetico; il sale si sciolse tutto; il liquido scaldato al di sopra di 50° e poi fatto bollire, depose gr. 0,200 del nuovo sale berillico insolubile a 100°. Al liquido acetico freddo si aggiunsero altri gr. 2,0 di fosfato biberillico di cui si sciolse solamente in 48 ore gr. 1,60. Filtrata di nuovo la soluzione acetica, si fece bollire di nuovo per mezz'ora, e si depose gr. 0,55 del nuovo sale berillico insolubile a caldo.

La preparazione fu ripetuta per avere quantità sufficiente di composto da analizzare: il sale ottenuto con la prima precipitazione a 100° seccato in prossimità dell'H^2SO^4 è distinto con I, quello ottenuto con la seconda precipitazione con II.

I risultati analitici sono i seguenti:

	I.	II.
Acqua a 100°	6,35	6,50
Id. con perdita a fuoco	17,67	17,47
$Ph^2 O_5$ (And. Fosforica)	48,23	48,41
Ossidi di Berillio=(BeO)	28,51	26,00
	100,76	98,38

Dalla composizione centesimale trovata con l'analisi apparirebbe che il sale berillico che con l'ebullizione si depone dalla soluzione acetica fosse fosfato basico della formula $P^2 O^5$, 3 (BeO), $3H^2O+1$ Aq: come resulta dal seguente prospetto:

		calcolato	trovato (media)
$Ph^2 O^5$=	142,0=	49,0	48,32
3(BeO)=	75,3=	26,0	27,25
$3(H^2O)$=	54,0=	18,8	17,57
1 Aq=	18,0=	6,2	6,40
	289,3	100,0	

Anche scaldando il liquido da cui con leggiero eccesso di fosfato bisodico si è deposto il fosfato biberillico si depone un precipitato bianco che ha composizione molto prossima a quella del precedente; infatti da una analisi fatta nel mio laboratorio dal Dottor Giovanni Mariani resultò composto da

$Ph^2 O^5$	=46,1
Be O	=24,0
H^2O a 100°	=12,2
H^2O al color rosso	=18,4
	100,7

Degno di essere notato si è, che il fosfato basico di berillio che si depone facendo bollire la soluzione acetica pare amorfo, ma

esaminato col microscopio si vede formato da globuli sferici isolati o riuniti a due a due che misurano da $\frac{1}{300}$ a $\frac{3 \text{ a } 4}{300}$ di millimetro.

Carbonato di Berillo e di Allumino.

Abbenchè non si conosca un carbonato di alluminio di ben determinata composizione, tuttavia mi è parso non inutile porre a confronto il modo col quale l' idrato di berillio si comporta di confronto con l' idrato alluminico in una soluzione di acido carbonico.

Con alcune prove qualitative mi sono ben presto assicurato che alla pressione ordinaria dell' atmosfera la soluzione acquosa di acido carbonico non scioglie che quantità insignificanti di idrato alluminico gelatinoso purificato con prolungata lavatura con acqua. Invece la stessa soluzione carbonica scioglie l'idrato berillico, e lo converte prima in carbonato neutro insolubile, eppoi in carbonato acido solubile.

Esp.a a—In 100 c.c. di acqua saturata con una corrente prolungata per 15 ore di gas anidride carbonica, si sciolse gr. 0,050 di carbonato neutro contenente 0,0185 di ossido di berillio anidro. La soluzione si intorbida con l' agitazione e meglio con l' ebullizione.

Esp.a b—Ripetuta la prova suddetta sostituendo all' idrato di berillio d'idrato alluminico gelatinoso da 100 c.c. di soluzione carbonica saturata con una corrente prolungata per 15 oro di CO_2 non sciolse che gr. 0,001 di ossido (anidro) di alluminico con qualche traccia di ossido di ferro.

In qualche caso, adunque, potrebbe servire questa diversa maniera di comportarsi dei due idrossidi per separare l'uno dall'altro, oppure per identificarli.

Laboratorio di Chimica Agraria di Pisa. Gennaio 1890.

Sull'azione della p-toluidina e dell'anilina sulla floroglucina (1);

di GAETANO MINUNNI.

Introduzione.

Fino a pochi anni fa si credeva generalmente che l'ammoniaca non esercitasse che un'azione debolissima sui fenoli, specialmente su quelli monovalenti.

Le esperienze di Laurent e di Bolley avevano provato infatti che il fenolo fornisce tracce piccolissime di anilina, quando viene riscaldato, anche a temperatura molto elevata, con ammoniaca acquosa o con quella alcoolica.

Risultati ben diversi ottennero però Merz e Weith (2), studiando l'azione dell' ammoniaca e delle ammoniache sostituite sui fenoli monovalenti in presenza di sostanze disidratanti. Avendo osservato che l'acido fenico, riscaldato con cloruro di zinco, subiva un processo di eterificazione, essi furono indotti a ricercare se anche uno degli atomi d' idrogeno del gruppo ammidico, in presenza di sostanze disidratanti, poteva essere sostituito da un resto fenico in virtù di reazioni analoghe alla seguente:

$$C_6H_5HN\,\underline{|H + HO|}\,C_6H_5 = H_2O + C_6H_5HNC_6H_5.$$

L'esperienza provò che riscaldando anilina e fenol in presenza

(1) Le ricerche esposte in questa memoria furono eseguite durante l' anno accademico 1887-88, nel laboratorio di chimica generale dell'Università di Zurigo dietro proposta del mio illustre maestro il Prof. Dottor V. Merz, al quale esprimo pubblicamente la mia profonda riconoscenza per l' aiuto di cui mi fu largo durante l'esecuzione del lavoro.

In una breve nota pubblicata nei rendiconti della Società Chimica Tedesca (Berichte etc. XXI, pag. 1984) comunicai già una parte dei risultati ottenuti, quella parte cioè che riguarda il tritoliltriammidobenzolo, il trifeniltriammidobenzolo ed i loro derivati.

Palermo, Aprile 1890.

G. M.

(2) Berichte ecc, t. XIII, 1298.

di cloruro di zinco in tubi chiusi a 250° si formava realmente difenilammina ; dal fenol con cloruro di zinco ammoniacale a 300° si ottenne anilina; dal β-naftol con anilina si formò fenil-β-naftilammina, dal β-naftol e cloruro di zinco ammoniacale a 210° si otteneva un miscuglio di mononaftilammina e dinaftilammina.

È bene però osservare fin d'ora che in tutte queste reazioni dei fenoli monovalenti la trasformazione di questi in ammine non è mai completa.

Benz (1) trovò in seguito che l'α-naftol si comporta col cloruro di calcio ammoniacale affatto analogamente al β-composto e che impiegando cloruro di zinco si ottiene in maggior quantità l'ammina secondaria.

Lo studio dell'azione dell'anilina, dell' ortotoluidina e della paratoluidina sopra i due naftoli fu intrapreso da Friedländer (2) il quale operando con cloruro di calcio a 280° ottenne le ammine corrispondenti.

I signori Calm (3), Zega ed Hatschek (4) estesero le ricerche anche ai fenoli bivalenti e provarono che facendo agire l' anilina e la p-toluidina sulla resorcina e sull' idrochinone, in presenza di cloruro di calcio, si ottenevano ossiammine della formola

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{N\langle{}^{H}_{C_6H_5}}\,,\qquad C_6H_4\langle{}^{OH}_{N\langle{}^{H}_{C_7H_7}}$$

e che operando invece con un miscuglio di cloruro di calcio e cloruro di zinco a 200-210° si riusciva a sostituire anche il secondo ossidrile e si ottenevano delle diammine aventi la costituzione seguente :

$$C_6H_4\langle{}^{NH\,C_6H_5}_{NH\,C_6H_5}\,,\qquad C_6H_4\langle{}^{NH\,C_7H_7}_{NH\,C_7H_7}$$

L'azione delle ammine sui fenoli trivalenti non era stata ancora

(1) Berichte, ecc. XVI, 8.
(2) Berichte, ecc. XVI, 2075.
(3) Berichte ecc., XVI, 2786.
(4) Journal f. prak. Chemie, 33, 538.

studiata da nessuno, e l'istituire delle esperienze in proposito non mi sembrò privo d'interesse; queste ricerche sui fenoli trivalenti avrebbero dovuto fornire anzitutto un nuovo materiale di fatti necessario per potere definitivamente affermare con sicurezza che l' energia con cui i fenoli reagiscono con le ammido-basi è tanto più grande, quanto maggiore è il numero dei gruppi ossidrilici che il fenolo contiene. Abbiamo infatti già osservato che anche impiegando il cloruro di zinco ed elevando la temperatura fino a 300° non si riesce a trasformare completamente i fenoli monovalenti, mentre che la resorcina e l'idrochinone danno con anilina a 300° le due ossidifenilammine *anche senza il disidratante*, e che basta operare in presenza di un miscuglio dei due cloruri ed *alla temperatura di 200°*, perchè avvenga facilmente la sostituzione di entrambi gli ossidrili.

Ora dalle ricerche che mi permetto esporre in questa memoria risulta che la floroglucina reagisce con le ammido-basi molto più energicamente dei fenoli bivalenti; riscaldata *da sola* a 200° con p-toluidina o con anilina scambia colla massima facilità tutti e tre i suoi ossidrili con i resti basici (NHC_7H_7) ed (NHC_6H_5) e che fornisce dei monossicomposti dalla formola

$$C_6H_3\begin{cases} OH \\ NH\,C_7H_7 \\ NH\,C_7H_7 \end{cases} \qquad e \qquad C_6H_3\begin{cases} OH \\ NH\,C_5H_5 \\ NH\,C_5H_5 \end{cases}$$

già ad una temperatura inferiore ai 100°.

Ciò premesso passo ad esporre dettagliatamente i risultati delle esperienze.

PARTE PRIMA

——

Floroglucina e p-Toluidina

I. *s-Tri-p-toliltriammidobenzolo.*

$$C_{27}H_{27}N_3 = C_6H_3 \begin{cases} NH\,C_7H_7 \\ NH\,C_7H_7 \\ NH\,C_7H_7 \end{cases}$$

Ho incominciato le ricerche collo studio dell' azione della p-toluidina in eccesso sulla triossibenzina simmetrica (floroglucina), perchè dagli studi anteriori risulta che i derivati della p-toluidina cristallizzano in generale molto più facilmente di quelli dell' anilina.

La floroglucina del commercio adoperata aveva sempre una tinta giallognola e fondeva a 209°; per ottenere da essa il tri-p-toliltriammidobenzolo seguii il seguente metodo che mi convinsi essere il più adatto dopo numerosi tentativi eseguiti in condizioni diverse.

In un mortaio si mescolò per bene della floroglucina con un grande eccesso di p-toluidina e di cloruro di calcio fuso e polverizzato nel rapporto di una parte in peso di floroglucina per 5 parti di p-toluidina e 5 parti di cloruro, e si riscaldò il miscuglio in tubi chiusi per otto ore alla temperatura di 200-210°. Il contenuto dei tubi, nei quali non si trovò pressione, era diviso in due strati; il superiore si presentava come una massa grigia cristallina, nella quale si potevano scorgere dei cristalli aghiformi; l'inferiore in fondo ai tubi era costituito dal cloruro di calcio in forma di una massa compatta di colore bianco rossastro.

Avevo tentato di estrarre dai tubi il prodotto della reazione fondendolo cautamente sulla lampada, ma abbandonai questo modo di operare, perchè osservai che la sostanza per effetto della fusione si resinifica considerevolmente; val meglio quindi rompere i tubi in pezzi.

L'eccesso di p-toluidina fu eliminato per distillazione con una

corrente di vapor d'acqua; durante l'operazione scaldai moderatamente sopra un bagno di sabbia il matraccio contenente la sostanza; il refrigerante deve contenere naturalmente dell'acqua calda per impedire che la p toluidina si solidifichi.

Dopo la distillazione rimase nel matraccio una massa pastosa, bruna che per raffreddamento si solidificava completamente ed aderiva fortemente alle pareti del recipiente; versai perciò l'acqua e la sostanza in una capsula subito dopo che fu interrotta la distillazione.

Il prodotto greggio insolubile nell'acqua si presentava quasi sempre in forma di granelli bruni ricoperti di materia resinosa; disseccati a 100^0 diventavano friabili e davano una polvere composta di cristalli aghiformi finissimi misti a molta resina.

La sostanza si scioglieva lentamente in molto alcole bollente e cristallizzava per raffreddamento in forma di piccoli aghi bruni; ripetei diverse volte la cristallizzazione dall'alccol facendo bollire preventivamente la soluzione con carbone animale senza potere ottenere dei cristalli incolori.

Per avere una sostanza affatto pura sciolsi il prodotto greggio in benzolo bollente, concentrai la soluzione e la versai ancora calda in un bicchiere a precipitare; il liquido si trasformò sul momento in una densa poltiglia di cristalli aghiformi che furono spremuti fra carta e sciolti nuovamente in benzolo. Aggiungendo alla soluzione un eccesso di ligroina si formò subito un precipitato fiocccoso che filtrai e trattai di nuovo nel modo or ora indicato; il precipitato cristallino ottenuto dal secondo trattamento fu disseccato su lastre porose di porcellana e sciolto in alcole bollente donde cristallizzò perfettamente incoloro e con punto di fusione costante.

L'analisi elementare dimostrò che si era formato realmente il tri-p-toliltriammidobenzolo.

I. gr. 0,1803 di sostanza fornirono gr. 0,1175 di acqua e gr. 0,5470 di anidride carbonica.

II. gr. 1578 di sostanza diedero 15 cc. di azoto alla temperatura di 12°,5 ed a 719 mm. di pressione.

		calcolato	trovato %	
			I.	II.
C_{27}=	324	82,44	82,75	—
H_{27}=	27	6,88	7,21	—
N_3=	42	10,68	—	10,62
	393	100,00		

Il tri-p-tolilltriammidobenzolo si presenta in forma di piccoli aghi incolori che fondono a 186-187°; alla temperatura ordinaria non si scioglie che in tracce nell'alcool; nell'etere e nella benzina si scioglie molto più facilmente. Riscaldato oltre il suo punto di fusione si decompone senza sublimare fornendo p-toluidina che si deposita in forma di lamine sulle pareti fredde del tubo d'assaggio. È insolubile negli alcali anche a caldo, poco solubile in acido cloridrico; si scioglie invece facilmente a freddo in acido solforico concentrato dando una soluzione quasi incolora che riscaldata diventa verde azzurrognola e poi nera se si eleva la temperatura. Aggiungendo alla soluzione incolora in acido solforico del nitrito potassico sciolto anche in detto acido, si ebbe una colorazione verde nerastra che diventava bruna aumentando la dose di nitrito.

Per l' aggiunta di ammoniaca od idrato sodico alla soluzione della base in acido cloridrico si formò un precipitato fioccoso che cristallizzato dall'alcool fondeva a 186-187°. Un'esperienza istituita allo scopo di vedere se la base si decomponeva in floroglucina e p-toluidina per l'azione dell'acido cloridrico conc. e bollente, provò che essa non si altera menomamente in questo senso; feci infatti bollire la soluzione cloridrica, l'agitai, dopo il raffreddamento, con etere, svaporai questo a secco, ma non ottenni residuo; svaporai a secco anche la soluzione acida e trovai che il residuo era puramente il cloridrato della base, infatti non si scioglieva affatto in etere e decomposto con acqua forniva il tri-p-toliltriammidobenzolo che fu riconosciuto al suo punto di fusione.

Nella reazione fra floroglucina e p-toluidina il rendimento in prodotto puro ammontava in media al 40 % della quantità teorica; in un'esperienza ottenni 15 gr. di base per 12 di floroglucina, in un' altra 12 gr. di base per 10 gr. di fenolo. Riscaldando

la floreglucina con p-toluidina a 210° senza il cloruro di calcio si ottengono risultati affatto identici, come già osservai nell'introduzione: in un' esperienza fatta escludendo la presenza del disidratante ottenni per 5 gr. di floroglucina gr. 6 di tri-p-toliltriammidobenzolo, vale a dire lo stesso rendimento del 40 % come per le esperienze precedenti.

Operando ad una temperatura superiore ai 210°, per esempio a 270-280°, la reazione fu troppo violenta, e si ottenne una sostanza nera resinosa ed affatto incristallizzabile.

Cloridrati: $C_{27}H_{27}N_3 . HCl$ e $C_{27}H_{27}N_3 . 2HCl$. Dal tri-p-toliltriammidobenzolo potei ottenere due cloridrati di composizione diversa seguendo differenti metodi di preparazione.

Facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione della base in benzolo si separò istantaneamente una massa fioccosa, in apparenza amorfa e di color giallo chiaro; essa fu rapidamente filtrata, lavata con un miscuglio di benzolo ed acido cloridrico, indi disseccata nel vuoto sulla calce. L' azione dell'acido cloridrico gassoso non deve durare che un paio di minuti, in caso contrario il sale formatosi si decompone completamente trasformandosi in una massa resinosa di consistenza sciropposa.

L'analisi dimostrò che si trattava di un sale monoacido.

gr. 0,1455 di sostanza diedero gr. 0,0495 di cloruro d'argento.

	calcolato	trovato per $C_{27}H_{27}N_3.HCl$
Cloro	8,26	8,38 %

Facendo invece svaporare lentamente nel vuoto sopra calce la soluzione della base in acido cloridrico concentrato e bollente, ottenni dei bei cristalli gialli aghiformi aggruppati a rami. I risultati dell' analisi di questa sostanza condussero alla formola $C_6H_3(NHC_7H_7)_3 2HCl$.

I. gr. 0,1428 di sostanza diedero gr. 0,0869 di cloruro d' argento.

II. gr. 0,1346 di sostanza fornirono gr. 0,0823 di cloruro d' argento.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Cloro	15,24	15,05	15,12 %

Entrambi i cloridrati sono pochissimo solubili in alcole e quasi insolubili in etere; trattati con acqua in eccesso si decompongono facilmente; il calore rende la decomposizione più rapida.

Cloroplatinato : $(C_{27} H_{27} N_3)_2 H_2 Pt Cl_6$. Per ottenerlo mescolai una soluzione alcoolica del tri-p-toliltriammidobenzolo con un eccesso di cloruro platinico sciolto in acido cloridrico; si formò subito un precipitato giallo, granuloso e cristallino che fu disseccato nel vuoto su calce e paraffina, indi analizzato.

La determinazione del platino diede:
gr. 0,2081 di sostanza fornirono gr. 0,0342 di platino.

	calcolato	trovato per $(C_{27}H_{27}N_3)_2H_2PtCl_6$
Platino	16,26	16,43 °/o

Il cloroplatinato è insolubile nei solventi ordinari; fatto bollire con acqua si decompone; la sostanza assume un coloro grigio ed il liquido diventa acido.

Triacetiltri-p-toliltriammidobenzolo.

$$C_{33}H_{33}N_3O_3 = C_6H_3\left(N\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right)_3$$

Per preparare questo derivato riscaldai la triammidobase per alcune ore a bagno maria con un eccesso di anidride acetica; la sostanza si sciolse completamente dopo pochi minuti di riscaldamento. Versando la soluzione, colorata in rosso bruno, in acqua, precipitò un olio pesante che, dopo il trattamento con carbonato sodico, si rapprese in poco tempo in una massa amorfa, resinosa, bruna e di consistenza pastosa. Feci bollire ripetutamente questa sostanza con etere che sciolse la maggior parte delle materie resinose, lasciando indisciolta una polvere grigia cristallina che si sciolse facilmente in alcole bollente, donde si separò, dopo quattro ore circa in forma di laminette rombiche, microscopiche, raggruppate a granellini. Per facilitare la cristallizzazione è bene aggiungere alcune goccie di acqua alla soluzione alcoolica fino a leggiero intorbidamento. La sostanza pura fonde a 192-193°.

All'analisi diede i risultati seguenti:

1. gr. 0,1100 di sostanza fornirono gr. 0,0657 di acqua e gr. 0,3080 di anidride carbonica.

II. gr. 0,1325 di sostanza diedero gr. 0,0774 di acqua e gr. 0,3721 di anidride carbonica.

	calcolato		trovato °/₀	
			I.	II.
C_{33}=	396	76,30	76,36	76,58
H_{33}=	33	6,36	6,63	6,47
N_3=	42	8,09	—	—
O_3=	48	9,25	—	—
	519	100,00		

Il triacetiltri-p-toliltriammidobenzolo è insolubile in acqua, pochissimo solubile in etere; si scioglie però con grande facilità in alcole ed in benzina specialmente a caldo. È insolubile negli alcali, si scioglie invece facilmente in acido cloridrico, donde precipita per aggiunta di ammoniaca in forma di aghi microscopici, incolori, raggruppati a fiocchi che cristallizzati dall'alcole, fondevano anche a 192-193°. Il derivato acetilico si scioglie anche in acido solforico concentrato; la soluzione è incolora a freddo, riscaldandola leggermente assume un colore violetto nerastro.

Debbo infine aggiungere che questo derivato triacetilico si forma anche facendo bollire per qualche tempo a ricadere il tri-p-toliltriammidobenzolo con anidride acetica.

Tribenzoiltri-p-toliltriammidobenzolo.

$$C_{48}H_{39}N_3O_3=C_6H_3\left(N\begin{matrix}\diagup C_7H_7\\ \diagdown C_7H_5O\end{matrix}\right)_3$$

Il tri-p-toliltriammidobenzolo reagisce con un eccesso di cloruro di benzoile già alla temperatura ordinaria; la base si sciolse completamente con sviluppo di acido cloridrico; scaldai a bagno maria fino a tanto che si svolsero vapori d'acido e dopo il raffreddamento versai il liquido sciropposo, di colore bruno intenso in un eccesso di acqua; pricipitò un olio denso, pesante, nero. Agitai quest'olio in una soluzione di carbonato sodico, indi lo lavai con acqua ed ottenni dopo 24 ore circa una massa pastosa, nerastra, molto resinosa e completamente amorfa. Anche da questo prodotto greggio, in verità poco promettente, riuscii a separare una pol-

vere grigia cristallina per trattamento con etere bollente che trasportò la materia nerastra.

La sostanza grigia fu sciolta in molto alcole bollente, donde per raffreddamento cristallizzò in forma di polvere bianca composta di prismi microscopici; il punto di fusione della sostanza è 281-282°.

L'analisi condusse alla formola di un derivato tribenzoilico:

I. gr. 0,1258 di sostanza fornirono gr. 0,0643 di acqua e gr. 0,3787 di acido carbonico.

II. gr. 0,1312 di sostanza diedero gr. 0,0684 di acqua e gr. 0,3936 di acido carbonico.

		calcolato	trovato °/₀ I.	II.
$C_{48}=$	576	81,70	82,10	81,81
$H_{39}=$	39	5,53	5,67	5,79
$N_3=$	42	5,96	—	—
$O_3=$	48	6,81	—	—
	705	100,00		

Il derivato tribenzoilico non si scioglie in etere a freddo e soltanto in tracce a caldo; anche in alcool ed in benzolo è poco solubile. Si scioglie facilmente in acido solforico concentrato; la soluzione incolora diventa verde giallognola, se viene leggermente riscaldata, e rossa per aggiunta di poche goccio di acido nitrico. Aggiungendo dell'ammoniaca o dell'acqua in eccesso alla soluzione fredda, riprecipitò la base in forma di fiocchi bianchi cristallini che fondevano a 281°.

Trinitrosotri-p-toliltriammidobenzolo.

$$C_{27}H_{24}N_6O_3=C_6H_3\left(N\left\langle{NO \atop C_7H_7}\right.\right)_3$$

Per l'azione del nitrito sodico sul toliltriammidobenzolo si può facilmente ottenere un nitrosocomposto. Sciolsi a freddo cinque gr. di base in benzolo ed aggiunsi alla soluzione dell' acido acetico glaciale, poi la quantità calcolata di nitrito sodico sciolto in po-

chissima acqua; agitai fortemente per qualche ora il miscuglio colorato intensamente in bruno. Dopo dodici ore distillai a bagno maria la maggior parte del benzolo, o versai in un cristallizzatoio la soluzione concentrata che, per raffreddamento, si trasformò in una poltiglia di cristalli aghiformi di un colore bruno intenso; alcuni cristalli lunghi da 5 a 6 centimetri avevano affatto la forma di capelli. Raccolsi la massa cristallina sul filtro, la disseccai fra carta e la riscaldai a bagno maria con acqua per estrarre il nitrito sodico rimasto indecomposto e l'acetato di sodio proveniente dalla decomposizione del nitrito. Sciolsi il nitrosocomposto in molto alcole bollente, e concentrai la soluzione a bagno maria fino ad incipiente cristallizzazione; la sostanza che si separò rapidamente per raffreddamento, si presentava in forma di aghi finissimi di colore bruno; la cristallizzai ripetutamente dall' alcolo o trovai che fondeva a 233-234°.

All'analisi ottenni i risultati seguenti:

I. gr. 0,2134 di sostanza fornirono gr. 0,1005 di acqua o gr. 0,5263 di anidride carbonica.

II. gr. 0,1853 di sostanza diedero cc. 29,5 di azoto alla temperatura di 15° ed a 728 mm. di pressione.

		calcolato	trovato %	
			I.	II.
C_{27}=	324	67,50	67,25	—
H_{24}=	24	5,00	5,22	—
N_6=	84	17,50	—	17,84
O_3=	48	10,00	—	—
	480	100,00		

Il trinitrosotri-p-tolilitriammidobenzolo è quasi insolubile a freddo in alcole ed in benzolo; a caldo si scioglie molto difficilmente, tanto che per sciogliere un grammo di sostanza dovetti impiegare un litro e mezzo circa di alcole e riscaldare fino all' ebullizione per un paio d'ore. Il derivato si scioglie facilmente alla temperatura ordinaria in acido solforico concentrato, dando una soluzione verde nerastra.

II. *Di-p-tolildiammidomonossibenzolo.*

$$C_{20}H_{20}N_2O = C_6H_3\begin{cases}OH \\ NHC_7H_7 \\ NHC_7H_7\end{cases}$$

Dissi già nell' introduzione che oltre al p-toliltriammidobenzolo si può ottenere facilmente un altro prodotto per l' azione della p-toluidina sulla floroglucina; basta modificare alquanto le condizioni dell' esperienza, escludere cioè la presenza del cloruro di calcio, operare a temperatura meno elevata ed evitare un eccesso di p-toluidina per giungere ad un monossiderivato intermedio fra la base già descritta e la floroglucina, un derivato cioè contenente uno dei tre ossidrili di quest'ultima intatto.

Riscaldai in tubi chiusi a 140-150° per circa 6 ore un miscuglio di floroglucina e di p-toluidina in quantità corrispondenti ad una molecola della prima per due della seconda (p. es. 5 gr. di floroglucina e 8, 5 gr. di p-toluidina).

Dopo il raffreddamento trovai il contenuto dei tubi completamente trasformato, esso era diviso in due strati, l'inferiore, $^1/_4$ circa dell'intera massa era granuloso, di colore giallognolo; il superiore, colorato in bruno, rappresentava una massa cristallina compatta, agli orli della quale osservavansi dei lunghi aghi incolori; alla superficie di questo strato erasi raccolta inoltre una quantità considerevole di acqua.

Sottoposi il prodotto della reazione alla distillazione con vapore d'acqua ed ottenni nel collettore una piccolissima quantità di p-toluidina; la parte non volatile che si era fusa nell'acqua bollente, fu versata in una capsula ove, per raffreddamento, si rapprese in una massa vischiosa apparentemente amorfa di colore bruno e di consistenza pastosa; seccata sull'acido solforico però, essa si solidificò completamente e divenne friabile. Per purificare il prodotto greggio lo sciolsi in etere, e trattai ripetutamente la soluzione colorata in rosso bruno con piccole quantità di ligroina per separare le impurità che precipitavano in forma di fiocchi amorfi e resinosi; in ultimo aggiunsi un grande eccesso di ligroina.

Agitando fortemente il miscuglio precipitò dopo pochi minuti la nuova sostanza in forma di aghi finissimi di colore grigio, colore che conservava anche dopo ripetute precipitazioni.

Per averla perfettamente incolora, se ne sciolgono 3 gr. in circa 200 cc. di etere, si aggiungono alla soluzione 400 cc. di ligroina e si abbandona il liquido all' evaporazione spontanea; dopo alcune ore si separano degli aghi finissimi perfettamente incolori, formanti dei fiocchi voluminosi; si filtra, si asciuga fra carta e si secca la sostanza nel vuoto su acido solforico avendo cura di evitare il più che sia possibile l'esposizione alla luce, perchè la sostanza si altera, specialmente quando é umida, con grande facilità, riprendendo il colore grigiastro. Essa fonde a 120-121°. All'analisi ottenni i risultati seguenti:

I. gr. 0, 1724 di sostanza diedero gr. 0, 1046 di acqua e grammi 0, 4970 di anidride carbonica.

II. gr. 0, 1540 di sostanza fornirono 13, 5 c. c. di azoto alla temperatura di 19° ed a 720 mm. di pressione.

		calcolato	trovato %	
			I.	II.
C_{20} =	240	78, 95	78, 61	—
H_{20} =	20	6, 57	6, 74	—
N_2 =	28	9, 21	—	9, 53
O =	16	5, 27	—	—
	304	100, 00		

Il ditolildiammidomonossibenzolo si altera all'aria con grande facilità; un campione perfettamente incoloro che avevo purificato colla massima cura, diventò intensamente bruno dopo qualche mese. La sostanza é molto solubile nel benzolo, nell'alcool e nell'etere a freddo; è pochissimo solubile nell'acqua bollente e nell'acido cloridrico conc.; più facilmente si scioglie negli alcali a caldo; riscaldata oltre il suo punto di fusione si decompone senza sublimare. Si scioglie a freddo nell'acido solforico conc. fornendo una soluzione incolora che diventa bruna per riscaldamento e rossastra per l'aggiunta di piccole quantità di nitrito potassico sciolto nello stesso veicolo.

Il rendimento, calcolato sulla quantità di prodotto ottenuto dopo la prima precipitazione con ligroina, ammonta in media al 40 % della quantità teorica.

Il ditolildiammidomonossibenzolo si forma, sebbene in minor quantità, anche a temperatura più bassa ed in presenza di un grande

eccesso di floroglucina come provarono diverse esperienze istituite allo scopo di ottenere un biossiderivato avente la formula

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\NHC_7H_7\end{cases}$$

In una prima esperienza riscaldai a 100-110° un miscuglio di floroglucina e di p-toluidina nel rapporto di due molecole della prima per una molecola della seconda; in una seconda esperienza riscaldai il miscuglio contenente un grande eccesso di floroglucina in vaso aperto in un bagno di acido solforico a 70-80°, ma sempre ottenni unicamente il monossiderivato col punto di fusione 120-121°, Questi risultati sono la più bella prova della straordinaria facilità con cui la floroglucina reagisce con le ammidobasi e della differenza che passa fra il suo comportamento e quello dei fenoli finora studiati.

Feci inoltre agire l'anilina sul ditolildiammidomonossibenzolo allo scopo di ottenere un derivato della floroglucina contenente dei resti basici misti, cioè un di-p-tolilmonofeniltriammidobenzolo così costituito:

$$C_6H_3\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{cases}$$

Le esperienze istituite in proposito non dettero però risultato soddisfacente; riscaldando la ditolilbase con un grande eccesso di anilina a 250°, essa rimane inalterata; se si eleva la temperatura a 270° e si opera in presenza di cloruro di zinco, avviene invece una reazione energica; ma il contenuto dei tubi è talmente resinificato che non si riesce ad estrarne una sostanza cristallizzata.

Cloridrato. Se si fa passare una corrente di gas acido cloridrico secco nella soluzione eterea del ditolildiammidomonossibenzolo, si forma istantaneamente un precipitato fioccoso, giallo, apparentemente amorfo che non si altera a contatto di un eccesso di acido, ma si decompone con estrema facilità, non appena lo si separa dal liquido, trasformandosi in una massa bruna e vischiosa. Se si adopera come solvente della base il benzolo, il sale si forma egualmente, ma la decomposizione avviene dopo pochi istanti in seno allo stesso liquido.

Tentai anche di ottenere il sale per lenta evaporazione di una soluzione della base in acido cloridrico concentrato, ma non vi riusci; la sostanza che si separò dopo alcuni giorni era una polvere nerastra molto resinosa.

Sale di platino. Aggiungendo alla soluzione alcoolica del ditolildiammidomonossibenzolo una soluzione di cloruro di platino in acido cloridrico non si forma precipitato; per ottenere il sale di platino bisogna escludere la presenza dell'alcool. Sciolsi la base in alcool, aggiunsi il doppio volume di acido cloridrico concentrato, indi feci bollire il liquido per alcuni minuti; dopo il raffreddamento filtrai la soluzione attraverso tela, ed aggiunsi al filtrato una soluzione acquosa concentrata di un eccesso di cloruro di platino; dopo pochi istanti il sale si separò in forma di belle scagliette splendenti di un colore bronzeo, che furono filtrate, lavate con etero e disseccate.

In questo sale feci tre determinazioni di platino, impiegando ogni volta sostanza proveniente da preparazioni differenti e disseccata ora nel vuoto, ora in una stufa a 110°; ottenni sempre gli stessi risultati che condussero alla formula

$$C_6H_3 \begin{cases} HO \\ (NHC_7H_7)_2, \end{cases} Pt\,Cl_4.$$

I. gr. 0, 2240 di sostanza diedero gr. 0, 0685 di platino
II. „ 0, 1300 „ „ „ 0, 0395 „
III. „ 0, 0589 „ „ „ 0, 0179 „

	calcolato	trovato %		
		I.	II.	III.
Platino	30, 35	30, 58	30, 38	30, 39

Il sale è insolubile in etere, nell'alcool bollente se ne sciolgono soltanto traccie; l'acqua lo decompone a caldo; riscaldato fino a 260° non fonde, ma si trasforma in una polvere bruna, amorfa.

Diacetildi-p-tolildiammidomonossibenzolo.

$$C_{24}H_{24}N_2O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH \\ -N\,(C_7H_7)\,(C_2H_3O) \\ N\,(C_7H_7)\,(C_2H_3O) \end{cases}$$

Ottenni questo derivato biacetilico riscaldando a bagno maria 5 gr. di totilbase con 10 gr. di anidride acetica. Dopo pochi mi-

nuti di riscaldamento la base si sciolse completamente, dando un liquido denso di colore bruno che continuai a riscaldare per circa tre ore. Dopo il raffreddamento versai in acqua il liquido sciropposo; precipitò una materia resinosa che era impossibile far cristallizzare.

Diluendo invece preventivamente col doppio volume di alcool e poi versando in acqua si separò una sostanza bruna amorfa, molto meno resinosa della prima; essa è di consistenza pastosa quando è umida, ma la si può facilmente polverizzare dopo averla disseccata per 24 ore sull'acido solforico. Lavando ripetutamente con etere, ottenni una polvere cristallina quasi bianca; sciolsi questa in alcool bollente, aggiunsi alla soluzione alcune goccie di acqua fino a leggiero intorbidamento, riscaldai di nuovo, ed in fine versai il liquido in un cristallizzatoio. Dopo alcune ore incominciò a separarsi una sostanza perfettamente incolora in forma di piccolissimi cristalli lucenti che furono asciugati fra carta indi disseccati in una stufa a 110°. Questo derivato biacelitico si fonde a 128-129°.

Analisi:

I. gr. 0, 2304 di sostanza fornirono gr. 0, 1342 di acqua e gr. 0, 6260 di anidride carbonica.

II. gr, 0, 1649 di sostanza diedero gr. 0, 0938 di acqua e grammi 0, 4465 di anidride carbonica.

	calcolato	trovato % I.	trovato % II.
C_{24} = 288	74, 23	74, 09	73, 84
H_{24} = 24	6, 19	6, 47	6, 32
N_2 = 28	7, 22	—	—
O_3 = 48	12, 36	—	—
388	100, 00		

La sostanza cristallizza in prismi microscopici; si scioglie facilmente a freddo in alcool ed in benzolo; l'etere la scioglie in piccolissime traccie. È alquanto solubile negli alcali, più facilmente negli acidi concentrati; aggiungendo ammoniaca alla soluzione in acido cloridrico la sostanza precipita inalterata in forma di una polvere bianca solubile in un eccesso di ammoniaca.

Tribenzoildi-p-tolildiammidomonossibenzolo

$$C_{41}H_{32}O_4N_2 = C_6H_3 \begin{cases} O\,(C_7H_5O) \\ N\,(C_7H_7)\,(C_7H_5O) \\ N\,(C_7H_7)\,(C_7H_5O) \end{cases}$$

Il cloruro di benzoile, in eccesso, non agisce a freddo sulla ditolilbase; se però si riscalda leggermente il miscuglio a bagno maria la base si scioglie e poco dopo incomincia un forte sviluppo di acido cloridrico, cessato il quale si sospende il riscaldamento. Anche in questo caso non è vataggioso versare direttamente in acqua il liquido sciropposo perchè si separa una sostanza oleosa incristallizabile; è bene invece trattarlo con etere in cui il nuovo derivato è insolubile. L' etere trasportò l'eccesso di cloruro di benzoile ed una parte delle materie resinose; la parte insolubile fu asciugata fra carta, indi lavata ripetutamente con alcole freddo; si ottenne così una polvere cristallina quasi bianca che sciolsi in una gran quantità di alcool bollente; la soluzione concentrata fino ad incipiente cristallizzazione abbandonò per raffreddamento una polvere incolora che fu, come al solito, seccata prima fra carta e poi a 100° Il suo punto di fusione costante è 262-264°.

Dall'analisi non si può dedurre con certezza la composizione di questa sostanza; i risultati ottenuti corrisponderebbero tanto alla formola di un derivato tribenzoilico come a quella di un derivato dibenzoilico; però la proprietà di questo composto di essere insolubile negli alcali proverebbe che non contiene più l'ossidrile libero.

I. gr. 0, 1795 di sostanza fornirono gr. 0, 0853 di acqua e grammi 0, 5249 di CO_2;

II. gr. 0, 2153 di sostanza diedero gr. 0, 6321 di acqua e grammi 0, 1052 di CO_2.

	calcolato	trovato % I.	trovato % II.
C_{41} = 492	79, 87	79, 74	80, 01
H_{32} = 32	5, 19	5, 28	5, 41
O_4 = 64	4, 55	—	—
N_2 = 28	10, 39	—	—
616	100, 00		

Questo derivato cristallizza in tavolette lucenti microscopiche; è quasi insolubile in etere, pochissimo solubile a freddo nell'alcool e nel benzolo; anche nei veicoli bollenti si scioglie con grande difficoltà; a blando calore si scoglie nell'acido solforico concentrato, donde precipita per aggiunta di acqua; negli alcali è insolubile.

Dinitrosodi-p-tolildiammidomonossibenzolo

$$C_{20}H_{18}O_3N_4 = C_6H_3\begin{cases} OH \\ N(C_7H_7)(NO) \\ N(C_7H_7)(NO) \end{cases}$$

Si ottiene questo composto facendo agire il nitrito sodico sul ditolildiammidoossibenzolo. Sciolsi 5 gr. di base in alcool e dopo il raffreddamento aggiunsi alla soluzione acido cloridrico, indi la quantità calcolata di nitrito sodico sciolta in poca acqua; il liquido che aveva assunto istantaneamente un colore bruno molto intenso, fu agitato per qualche tempo. Dopo alcune ore si separò lentamente una polvere bruna, che filtrai, lavai con acqua e sciolsi, dopo averla seccata fra carta, in un miscuglio bollente di alcool e benzolo.

Dalla soluzione bruna svaporata a bagno maria fino ad incipiente cristallizzazione, si separarono dei cristalli finissimi che furono purificati per ripetute cristallizzazioni. Riscaldati fino a 260° non fusero, ma si annerirono verso 230°.

L'analisi dette i seguenti risultati:

I. gr. 0, 1465 di sostanza fornirono gr. 0, 0681 di acqua e grammi 0, 3566 di anidride carbonica.

II. gr. 0, 1165 di sostanza diedero c. c. 16, 8 di azoto alla temperatura di 20° ed a 720 mm. di pressione.

		calcolato	trovato °/₀ I	trovato °/₀ II
C_{20}	= 240	66,30	66,38	—
H_{18}	= 18	4,97	5,16	—
O_3	= 48	13,26	—	—
N_4	= 56	15,47	—	15,63
	362	100,00		

Questa sostanza è colorata in rosso bruno; osservata al microscopio si presenta in forma di aghi finissimi; è quasi insolubile in etere e pochissimo solubile in alcool ed in benzolo.

PARTE SECONDA

Floroglucina ed anilina

I. *Trifeniltriammidobenzolo*

$$C_{24}H_{21}N_3 = C_6H_3\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Dalle esperienze che sto per esporre in questa seconda parte del mio lavoro, risulta cho il comportamento dell'anilina verso la floroglucina è affatto identico a quello della p-toluidina ; l'anilina e la floroglucina reagiscono colla stessa facilità dando origine a composti analoghi a quelli già descritti.

Riscaldai in tubi chiusi per otto ore alla temperatura di 210° un miscuglio di 1 parte di floroglucina, 4 parti di anilina e 5 parti di cloruro di calcio. Dopo il raffreddamento trovai il contenuto dei tubi diviso in due strati; nella parte inferiore erasi raccolto il cloruro di calcio in forma di una massa compatta gialla; lo strato superiore era un miscuglio di una sostanza solida bruna, granulosa e di un liquido denso, anch'esso di colore bruno; questo liquido era una soluzione della nuova base nell'anilina rimasta inalterata.

Anche in questo caso fui costretto rompere i tubi per estrarne la sostanza, che fu sottoposta alla distillazione con vapor d'acqua; nel collettore si raccolse una quantità considerevole di anilina, nel matraccio rimase una sostanza bruna, pastosa nell'acqua bollente, ma del tutto solida e friabile alla temperatura ordinaria; dopo averla disseccata in una stufa a 100° la polverizzai.

Nel caso rimanesse un po' di sostanza aderente alle pareti del matraccio in cui si operò la distillazione, è bene scioglierla in ben-

zolo dopo avere seccato accuratamente il recipiente ed unire la soluzione a quella della massa principale.

Per purificare questo derivato procedetti come per il toliltriammidobenzolo; sciolsi cioè la sostanza in benzolo bollente e concentrai alquanto la soluzione che per raffreddamento si trasformò in una poltiglia cristallina di color grigio. Filtrai e spremetti fra carta la sostanza per liberarla dal liquido bruno che la impregnava, indi la sciolsi nuovamente in benzolo; aggiungendo alla soluzione un eccesso di ligroina, si formò istantaneamente un precipitato bianco costituito da aghi finissimi riuniti a fiocchi; se la soluzione in benzolo è molto concentrata, si trasforma subito per l'aggiunta di ligroina in una poltiglia molto densa. Ripetendo la precipitazione e cristallizzando poi dall'alcool si ottenne una sostanza perfettamente pura ed incolora.

I risultati dell' analisi provarono che si era formato realmente il trifeniltriammidobenzolo.

I gr. 0,1150 di sostanza diedero gr. 0,3470 di anidride carbonica e gr. 0,0650 di acqua.

II gr. 0,1778 di sostanza fornirono 17,5 cc. di azoto alla temperatura di 16° ed a 732 mm. di pressione.

	calcolato	trovato % I	trovato % II
C_{24} = 288	82,06	82,26	—
H_{21} = 21	5,98	6,28	—
N_3 = 42	11,96	—	12,03
351	100,00		

Il trifeniltriammidobenzolo, cristallizzato ripetutamente dall' alcool, fonde a 193°; si presenta in forma di aghi finissimi ed incolori, è insolubile nell'acqua bollente, negli alcali e negli acidi diluiti bollenti, è molto solubile in etere; nell'alcool e nel benzolo è poco solubile a freddo, molto invece a caldo; la solubilità in benzolo è maggiore di quella in alcool. Si scioglie nell' acido cloridrico bollente dal quale precipita inalterato dopo alcune ore per l'aggiunta di ammoniaca. La soluzione in acido solforico conc. è incolora, riscaldata si colora in un rosso violetto che diventa mano

mano più intenso, e che si trasforma in un verde nerastro e finalmente in un nero profondo, se si continua a riscaldare. Trattando la soluzione incolora della base in acido solforico conc. con una soluzione di nitrito potassico nello stesso solvente si ha una colorazione rossa che per l'aggiunta di maggior quantità di nitrito diventa giallo-brunastra, indi completamente bruna.

Il rendimento in prodotto puro ammontò a circa il 40 °/₀ della quantità teorica; da 15 gr. di floroglucina ottenni circa 16 gr. di trifeniltriammibenzolo, mentre la teoria richiede gr. 41, 78; in una seconda esperienza da 12 gr. di floroglucina ebbi gr. 14 di base invece di gr. 33, 4.

Per la sintesi del trifeniltriammidobenzolo non è necessaria la presenza del cloruro di calcio; riscaldando direttamente un miscuglio di una parte di floroglucina con 4 di anilina a 210° ottenni lo stesso rendimento.

Cloridrato: $C_6H_3 (NHC_5H)_3 . HCl$. Questo cloridrato si ottiene in forma di precipitato giallo fioccoso ed amorfo facendo passare una corrente di gas acido cloridrico secco in una soluzione della base nel benzolo secco. Un eccesso di acido resinifica completamente il sale, trasformandolo in una massa bruna vischiosa. Il precipitato fu disseccato su paraffina e potassa indi analizzato. I risultati dell'analisi condussero alla formola $C_6H_3 (NHC_6H_5)_3 . HCl$.
gr. 0,1523 di sostanza diedero gr. 0,0573 di cloruro d'argento, cioè gr. 0,01417 di cloro.

	calcolato	trovato
Cloro	9,16	9, 30 °/₀.

Quando è secco questo sale si presenta in forma di una polvere gialla amorfa; è una sostanza abbastanza stabile; l'acqua non l'altera a freddo, ma la decompone a caldo; si fonde già al di sotto dei 100°.

Non riuscii ad ottenere un cloridrato per lenta evaporazione di una soluzione di trifeniltriammidobenzolo in acido cloridrico conc.; dopo alcuni giorni si separò una sostanza aghiforme che non potei però analizzare perchè mescolata a gran quantità di materie resinose.

Cloroplatinato:$(C_{24}H_{21}N_3)_2 . H_2PtC_6$. Si ottiene questo sale aggiungendo alla soluzione alcoolica fredda del trifeniltriammidobenzolo

un eccesso di cloruro platinico sciolto in acido cloridrico; il precipitato che si forma istantaneamente è granuloso e colorato in giallo. Dopo averlo disseccato prima fra carta o poi nel vuoto su potassa, lo analizzai ed ottenni i seguenti risultati:
gr. 0,1914 di sostanza diedero gr. 0,0333 di platino.

	Calcolato	trovato
Platino	17,49	17,40 %

Questo cloroplatinato è solubile in alcole bollente, insolubile in etere ed in benzolo; l'acqua bollente lo altera poco, fonde verso 251° annerendosi.

Triacetiltrifeniltriammidobenzolo.

$$C_{30}H_{27}N_3O_3 = C_6H_3\left(N\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right)_3$$

Il trifeniltriammidobenzolo fu riscaldato per circa due ore a bagno maria con un eccesso di anidride acetica. La base si sciolse facilmente a caldo dando una soluzione rosso bruna che fu versata dopo il raffreddamento in molta acqua; precipitò un olio bruno pesante. Aggiunsi una soluzione calda di carbonato sodico, agitai per qualche tempo, indi lasciai raffreddare. Dopo circa due ore l'olio si rapprese in una massa bruna amorfa che anche dopo essere stata disseccata su acido solforico conservò una consistenza pastosa; trattata con etere la maggior parte della materia resinosa si sciolse e rimase una polvere grigia che cristallizzò dall'alcole bollente in forma di aghi microscopici incolori; per facilitare la cristallizzazione è bene aggiungere alla soluzione alcoolica alcune goccie di acqua fino a leggiero intorbidamento. La sostanza pura fuse a 172-173°; all'analisi fornì i risultati seguenti:

I gr. 0,1345 di sostanza diedero gr. 0,3796 di acido carbonico e gr. 0,0699 di acqua.

II gr. 0,1204 di sostanza fornirono gr. 0,3347 di acido carbonico e gr. 0,0647 di acqua.

	calcolato	trovato I	trovato II	
C_{30} = 360	75,47	75,75	75,80	%
C_{27} = 27	5,66	5,78	5,97	
N_3 = 42	8,81	—	—	
O_3 = 48	10,06	—	—	
477	100,00			

Il triacetiltrifeniltriammidobenzolo è molto solubile nell'alcool e nel benzolo bollenti ; gli acidi diluiti e gli alcali non lo sciolgono; esso è solubile a caldo in acido cloridrico concentrato donde precipita inalterato per aggiunta di ammoniaca; si scioglie a freddo in acidosolforico conc.; riscaldando la soluzione incolora essa diventa violetta e poi bruna.

Tribenzoiltrifeniltriammidobenzolo.

$$C_{45}H_{33}N_3O_3=C_6H_3\left(N\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown C_7H_5O\end{matrix}\right)_3$$

Riscaldando a bagnomaria un miscuglio di trifeniltriammidobenzolo e di cloruro di benzoile nel rapporto di una molecola di base per quattro di cloruro, si osserva dopo poco tempo un forte sviluppo di acido cloridrico. Finita la reazione versai il liquido denso, intensamente colorato in bruno, in acqua che precipitò una massa nera oleosa; aggiunsi una soluzione di carbonato sodico e riscaldai a bagno maria per una mezz' ora agitando continuamente la sostanza oleosa, che si conservò sempre pastosa anche dopo essere stata disseccata su acido solforico. Lavando ripetutamente con etere, ottenni una polvere cristallina grigia che sciolsi in un miscuglio bollente di alcool e benzolo; dalla soluzione concentrata a bagno maria cristallizzò per raffreddamento una polvere bianca che osservata al microscopio si presentò sotto forma di aghi estremamente sottili. Questa sostanza non fuse nep-

pure a 350°; fonde invece senza decomporsi sulla lamina di platino.
I risultati dell'analisi furono i seguenti:
gr. 0,1688 di sostanza diedero gr. 0,5049 di acido carbonico e gr. 0,0776 di acqua.

		calcolato	trovato
C_{45}	= 540	81,45	81,60 %
H_{33}	= 33	4,98	5,11
N_3	= 42	6,33	—
O_3	= 48	7,24	—
	663	100,00	

I solventi ordinari sciolgono a freddo traccie piccolissime di questa sostanza: essa si scioglie difficilmente nel benzolo bollente, e più difficilmente nell'alcool. L'acido solforico concentrato la scioglie a freddo; la soluzione incolora diventa per riscaldamento violetta; trattata con un eccesso di acqua abbandona la sostanza inalterata.

Trinitrosotrifeniltriammidobenzolo.

$$C_{24}H_{18}N_6O_3 = C_6H_3\left(N\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown NO\end{matrix}\right)_3$$

Il metodo di preparazione del nitrosoderivato del trifeniltriammidobenzolo è completamente analogo a quello che ho seguito per ottenere il nitrosotoliltriammidobenzolo. Sciolsi la base in benzolo bollente e dopo il raffreddamento aggiunsi alla soluzione acido acetico glaciale e poi la quantità calcolata di nitrito sodico sciolto in poca acqua; si produsse la solita colorazione bruna intensa. Concentrai la soluzione, raccolsi sopra un filtro la massa cristallina aghiforme separatasi per raffreddmeanto, la feci digerire alcuni minuti con acqua a bagno maria e la sciolsi in molto alcool bollente. Dalla soluzione concentrata si separò per raffreddamento il nitrosoderivato in forma di aghi bruni e lucenti che furono ricristallizzati fino a punto di fusione costante.

Le analisi diedero i risultati seguenti:

I gr. 0,1622 di sostanza diedero gr. 0,0625 di acqua e gr. 0,3885 di anidride carbonica.

II gr. 0,1946 di sostanza diedero c.c. 34 di azoto alla temperatura di 17° ed a 734 mm. di pressione.

	calcolato	trovato % I	II
C_{24} = 288	65,75	65,32	—
H_{18} = 18	4,12	4,27	—
N_6 = 84	19,17	—	19,56
O_3 = 48	10,96	—	—
438	100,00		

Il nitrosotrifeniltriammidobenzolo fonde a 264-265°; a freddo è quasi insolubile in alcool ed in benzolo; è pochissimo solubile nei veicoli bollenti. È solubile a freddo nell'acido solforico concentrato; il colore della soluzione è verde nerastro alla luce riflessa e rosso bruno (simile a quello del rame) alla luce di magnesio.

II.—*Difenildiammidomonossibenzolo*

$$C_{18}H_{16}N_2O = C_6H_3\begin{cases}OH\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$$

Il risultato delle esperienze fatte per preparare il ditolildiammidomonossibenzolo fu tale da far sperare che operando in condizioni identiche, si sarebbe ottenuto facilmente anche il corrispondente monossifenilderivato della floroglucina. I fatti corrisposero pienamente all'aspettativa.

Il miscuglio di floroglucina ed anilina, impiegate nelle proporzioni richieste dalla formula (ad es. 10 gr. di fenolo per 14, 5 di base), fu riscaldato in tubi chiusi per 6 ore a 140-150°.

Dopo il raffreddamento estrassi dai tubi una sostanza giallastra, amorfa e vischiosa che sottoposi alla distillazione con vapor d'acqua. Il distillato conteneva tracce di anilina; la parte non vola-

tile, fusibile nell'acqua bollente, si rapprese per raffreddamento in una massa giallo bruna, pastosa, che fu disseccata nel vuoto sull'acido solforico.

Invece di scaldare la floroglucina e l'anilina direttamente è vantaggioso mescolarle intimamente a cloruro di sodio anidro; non operando in questo modo, si ha un rendimento poco soddisfacente, perchè la floroglucina si raccoglie subito sul fondo dei tubi e rimane iu gran parte fuori del contatto dell'anilina anche durante il riscaldamento, dappoichè la temperatura a cui avviene la reazione è di molto inferiore al suo punto di fusione; adoperando il cloruro di sodio si ottiene un miscuglio intimo ed uniforme.

Sciolsi una porzione del prodotto greggio, disseccato sull' acido solforico, in etere per tentare di purificarlo precipitandolo con ligroina, come avevo fatto per il tolildiammidomonossibenzolo; ma dovetti abbandonare questo metodo, perchè per aggiunta di ligroina la sostanza si separava insieme alle impurità dando un precipitato in parte oleoso, in parte costituito da fiocchi bruni vischiosi; soltanto una piccola porzione di sostanza rimaneva in soluzione e cristallizzava in aghi per lenta evaporazione del liquido. Ottenni invece risultati molto soddisfacenti operando in questo modo: sciolsi il prodotto greggio in alcool bollente, e versai la soluzione dopo il raffreddamento in una gran quantità di acqua che agitai fortemente per alcuni minuti; sul momento non si forma che un leggiero intorbidamento, ma se si lascia il liquido in riposo durante la notte, si trova un abbondante precipitato fioccoso costituito da aghi sottili di color grigiastro; ripetendo la precipitazione si ha un prodotto abbastanza puro, non però perfettamente incoloro. Per l'analisi bisogna ricristallizzare la sostanza da un miscuglio di etere e ligroina fino a punto di fusione costante.

I risultati dell'analisi provarono che il composto aveva in realtà la formola

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\(NHC_6H_5)_2\end{matrix}\right.$$

I gr. 2034 di sostanza diedero gr. 0, 1106 di acqua e grammi 0, 5828 di anidride carbonica.

II. gr. 0, 1615 di sostanza diedero 15 cc. di azoto alla temperatura di 19° ed a 726 mm. di pressione.

	calcolato	trovato % I	II.
C_{18} = 216	78, 26	78, 13	—
H_{16} = 16	5, 80	6, 04	—
N_2 = 28	10, 14	—	10, 18
O = 16	5, 80	—	—
276	100, 00		

Il difenildiammidomonossibenzolo fondo a 94-95°, si presenta in forma di aghi sottili bianchi; dopo lungo tompo prende anch'esso una tinta grigiastra, è però molto più stabile del tolildiammidoossibenzolo; è facilmente solubile a freddo nell'alcool, nol benzolo e nell'etere; si scioglie pochissimo nell'acqua bollente, poco nell'acido cloridrico conc. e negli alcali bollenti; dalla soluzione in potassa caustica si separa per raffreddamento una sostanza aghiforme che si scioglie facilmente ne l'acqua. Riscaldato oltre il suo punto di fusione il difenildiammidoossibenzolo si decompone con svolgimento di vapori bruni; nell'acido solforico è solubile a freddo; la soluzione incolora diventa azzurra per aggiunta di una piccola quantità di nitrito sodico, rosso bruna invece per un eccesso di reattivo.

Cloridrato: $C_6H_3\langle{}^{OH}_{(NH\ C_6H_5)_2}\ .\ 2HCl$. Ottenni questo sale facendo passare una corrente di acido cloridrico secco in una soluzione del difenildiammidomonossibenzolo in benzolo secco. Si separò istantaneamente una massa fioccosa gialla che fu filtrata e disseccata nel vuoto sulla paraffina e sulla calce.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:
gr. 0,1872 di sostanza diedero gr. 0,1527 di cloruro d'argento, corrispondenti a gr. 0,0384 di cloro.

	calcolato per $C_6H_3(OH)(NHC_6H_5)_2$ 2HCl	trovato
Cloro	20,34	20,51 %

Questo salo che allo stato secco è una polvere amorfa di colore

giallo bruno, è decomposto dall'acqua soltanto a caldo: è solubile in alcool, insolubile in etere, e si fonde a 85-90°.

Sale di platino: Per ottenere il sale di platino del difenildiammidoossibenzolo bisogna seguire lo stesso metodo, di cui mi sono servito per preparare il sale del ditolildiammidoossibenzolo; bisogna escludere cioè la presenza dell'alcool. Preparata una soluzione alcoolica della base, si aggiunge acido cloridrico concentrato e si fa bollire per scacciare l'alcool; il liquido, filtrato attraverso tela dopo il raffreddamento, fu trattato con un eccesso di cloruro platinico sciolto in poca acqua e si ottenne dopo pochi minuti un abbondante precipitato costituito da magnifiche laminette splendenti di color bruno giallognolo. Questi cristalli furono lavati con etere e poi disseccati a 100° in una stufa; dall'analisi risultò che essi hanno una composizione analoga a quella del sale di platino del ditolilammidoossibenzolo. Si ebbero infatti i seguenti risultati:

I. gr. 0,1362 di sostanza diedero gr. 0,0435 di platino.
II. gr. 0,1548 „ „ „ 0,0492 „

	calcolato per $C_6H_3(OH)(NHC_6H_5)_2 PtCl_4$	trovato I.	trovato II.
Platino	31,74	31,93	31,78 %

Questo sale è insolubile in etere, facilmente solubile in alcool bollente; non viene alterato dall'acqua alla temperatura ordinaria, si scioglie nell'acqua bollente, ma la soluzione ha reazione acida; non fonde a 260°, ma si annerisce verso 230°.

Diacetildifenildiammidomonossibenzolo.

$$C_{22}H_{20}N_2O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH \\ N(C_6H_5)(C_2H_3O) \\ N(C_6H_5)(C_2H_3O) \end{cases}$$

Ottenni questo derivato biacetilico per l'azione dell'anidride acetica in eccesso sul difenildiammidomonossibenzolo; il miscuglio delle due sostanze venne riscaldato per un paio d' ore a bagno maria, poi aggiunsi alcool al liquido bruno e versai in molta ac-

qua; la massa s'intorbidò. Neutralizzando con carbonato sodico si separò immediatamente una massa fioccosa amorfa di un colore giallo sporco, la quale dopo poco tempo divenne affatto solida, e potè essere polverizzata. Incontrai qualche difficoltà nel purificarla; dopo numerosi tentativi riuscii ad avere una sostanza cristallizzata trattando la soluzione eterea del prodotto greggio con ligroina fino a che non precipitò più materia resinosa che venne separata ogni volta per filtrazione; nel filtrato, fatto svaporare lentamente all'aria, si separarono, dopo circa due giorni, dei cristalli in forma di granellini aderenti alle pareti del recipiente; ripetendo la cristallizzazione si può avere un prodotto puro a punto di fusione costante, ma il rendimento è molto scarso.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,1246 di sostanza fornirono gr. 0,0643 di acqua e gr. 0,3355 di anidride carbonica.

II. gr. 0,1512 di sostanza diedero gr. 0,0786 di acqua e gr. 0,4059 di anidride carbonica.

		calcolato	trovato	
			I.	II.
C_{22}=	264	73,30	73,43	73,21 %
H_{20}=	20	5,50	5,73	5,78
N_2=	28	7,70	—	—
O_3=	48	13,50	—	—
	360	100,00		

Il diacetildifenildiammidomonossibenzolo fonde a 149-150°; è una polvere bianca costituita da cristalli microscopici; è pochissimo solubile nell' alcool freddo, nell' alcool e nel benzolo bollente è molto solubile. È alquanto solubile a caldo negli alcali, solubile a freddo nell' acido cloridrico e nell' acido solforico concentrati. Aggiungendo a poco a poco ammoniaca nella soluzione della base in acido cloridrico, si ha in principio un liquido lattigginoso, poi si separa una polvere bianca solubile in un eccesso di ammoniaca.

Dibenzoildifenildiammidomonossibenzolo.

$$C_{32}H_{24}N_2O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH \\ N(C_6H_5)\,(C_7H_5O) \\ N(C_6H_5)\,(C_7H_5O) \end{cases}$$

Il difenildiammidomonossibenzolo reagisce energicamente con un eccesso di cloruro di benzoile alla temperatura del bagno maria; si svolge in gran copia acido cloridrico e si ottiene un liquido bruno sciropposo, dal qualo si separa, per trattamento con etere, una massa nera fioccosa ed amorfa. Tutti i tentativi fatti per estrarre una sostanza cristallizzata riuscirono completamente infruttuosi, perciò tentai di giungere ad un derivato benzoilico servendomi dell' anidride benzoica. Riscaldai a bagno maria in un matraccino un miscuglio di difenildiammidomonossibenzolo e di anidride benzoica in eccesso per circa due ore. La base si sciolse completamente a caldo nell'anidride fusa e dopo il raffreddamento la massa si rapprese in una densa poltiglia rosso-bruna, che fu lavata ripetutamente con etere. La parte insolubile in etere era costituita da una polvere cristallina gialla, che sciolsi in alcool bollente dopo averla lavata con alcool freddo. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separarono dei magnifici cristalli aghiformi sottilissimi di un bel colore giallo canarino.

La sostanza disseccata prima nel vuoto, e poi in una stufa a 100° diede all'analisi i risultati seguenti:

I. gr. 0,2138 di sostanza fornirono gr. 0,1066 di acqua, e grammi 0,6209 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2534 di sostanza diedero gr. 0,1205 di acqua e gr. 0,7366 di anidride carbonica.

		calcolato	trovato %	
			I.	II.
C_{32}	= 384	79,34	79,18	79,27
H_{28}	= 24	4,96	5,51	5,27
N_2	= 28	5,78	—	—
O_3	= 48	9,92	—	—
	484	100,00		

Il dibenzoildifenildiammidoossibenzolo si fonde a 184-185°; è poco solubile a freddo nei veicoli ordinari, facilmente solubile a caldo; si scioglie anche negli alcali bollenti e nell'acido solforico conc. a freddo.

Dinitrosodifenildiammidomonossibenzolo

$$C_{18}H_{14}N_4O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH \\ N(C_6H_5)(NO) \\ N(C_6H_5)(NO) \end{cases}$$

Questo dinitrosoderivato si può ottenere per l'azione dell'acido nitroso sulla difenildiammidomonossibenzina, seguendo il metodo ordinario. Sciolsi la base in alcool e dopo il raffreddamento aggiunsi alla soluzione acido cloridrico, indi la quantità calcolata di nitrito sodico sciolto in acqua; il liquido si colorò istantaneamente in bruno. Dopo alcune ore si separò una polvere bruna amorfa che fu filtrata e lavata prima con acqua sul filtro e poi con alcool bollente per circa mezz'ora in un matraccio unito ad un refrigerante ascendente, o ciò perchè coll'etere non riuscii ad eliminare la materia resinosa. La sostanza rimasta indisciolta nell'alcool bollente era una polvere rossastra affatto insolubile nei solventi ordinari; essa si sciolse però in acido acetico glaciale bollente, dal quale cristallizzò, per raffreddamento, in forma di aghi sottilissimi di color rosso chiaro.

Dopo ripetute cristallizzazioni analizzai la sostanza ed ottenni i risultati seguenti:

I. gr. 0,2324 di sostanza fornirono gr. 0,5515 di anidride carbonica e gr. 0,0912 di acqua.

II. gr. 0,2116 di sostanza diedero 32,7 c.c. di azoto alla temperatura di 21 ed a 727 mm. di pressione.

		calcolato	trovato % I.	II.
C_{18} =	216	64,68	64,71	—
H_{14} =	14	4,19	4,36	—
N_4 =	56	16,77	—	16,81
O_3 =	48	14,36	—	—
	334	100,00		

Questo nitrosoderivato, riscaldato fino a 250°, non fonde, ma si annerisce; è quasi insolubile, come già dissi, nell' alcool, nell' etere e nel benzolo bollenti; è solubile a freddo nell' acido solforico concentrato; la soluzione non ha un colore caratteristico.

RICAPITOLAZIONE

La floroglucina reagisce molto energicamente con la p-toluidina e con l' anilina, dando origine a composti analoghi a quelli che si formano per l' azione delle ammine aromatiche sui fenoli monovalenti e bivalenti.

Riscaldando la floroglucina con un eccesso di p-toluidina o di anilina in tubi chiusi a 200-210° per circa otto ore si ottengono derivati che al posto dei tre ossidrili della floroglucina contengono i resti basici

$$(NHC_7H_7) \text{ e } (NHC_6H_5):$$

1.

$$C_6H_3 \begin{cases} NHC_7H_7 \\ NHC_7H_7 \\ NHC_7H_7 \end{cases}$$

Tri-p-toliltriammidobenzolo

2.

$$C_6H_3 \begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Trifeniltriammidobenzolo

Il rendimento è identico per le due sostanze ed ammonta a circa 40 % della quantità teorica; esso non aumenta operando in presenza di sostanze disidradanti.

Altri prodotti si ottengono riscaldando direttamente a 140-150° un miscuglio di floroglucina e di p-toluidina od anilina in quantità corrispondenti esattamente ad una molecola della prima per due molecole delle seconde; in queste condizioni entrano in reazione soltanto due ossidrili del triossibenzolo e si formano perciò i seguenti monossiderivati:

3.

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ NHC_7H_7 \\ NHC_7H_7 \end{cases}$$

Ditolildiammidomonossibenzolo

4.

$$C_6H_3\begin{cases}OH \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5\end{cases}$$

Difenildiammidomonossibenzolo

Anche queste reazioni danno in entrambi i casi un rendimento del 40 %.

Furono inoltre istituite delle esperienze per tentare di ottenere un biossiderivato:

$$C_6H_3\begin{cases}OH \\ OH \\ NHC_7H_7\end{cases}$$

ma non si potè raggiungere lo scopo; anche operando ad una temperatura di 70-80° ed in presenza di un grande eccesso di floroglucina si formò sempre il monossiderivato $C_6H_3(OH)(C_7H_7NH)_2$.

Tanto i prodotti trisostituiti come i monossiderivati si comportano come basi deboli, ed i loro sali sono decomposti più o meno facilmente dall'acqua; gli ossiderivati hanno contemporaneamente un carattere fenico.

Tutte queste sostanze reagiscono con grande facilità coi cloruri acidi e colle anidridi alla temperatura del b. m. ed altrettanto facilmente reagiscono a freddo con acido nitroso, fornendo dei derivati ben caratterizzati.

Mi sembra utile riassumere le principali proprietà delle singole basi descritte e dei loro derivati; chiuderò poi il lavoro con alcune considerazioni teoretiche.

I. *Tritoliltriammidobenzolo*

$$C_{27}H_{27}N_3 = C_6H_3(NHC_7H_7)_3.$$

Cristallizza dall'alcool in forma di aghi sottili incolori, fusibili a 186-187°; si scioglie facilmente a caldo nell'alcool, nell'etere e nel benzolo, poco a freddo; è insolubile negli alcali, con acido sol-

forico concentrato e nitrito potassico si ha una colorazione verde nerastra.

	derivati:	punto di fusione
Cloridrati:	a) $C_{27}H_{27}N_3.HCl$	—
	b) $C_{27}H_{27}N_3\ 2HCl$	—
Cloroplatinato:	$(C_{27}H_{27}N_3)_2.H_2PtCl_6$	—
Derivato triacetilico:	$C_{27}H_{24}(C_2H_3O)_3N_3$	192-193°
Derivato tribenzoilico:	$C_{27}H_{24}(C_7H_5O)_3N_3$	281-282°
Derivato trinitroso:	$C_{27}H_{24}(NO)_3N_3$	233-234°

Il cloridrato *a*) è una polvere apparentcmente amorfa, rossastra; quello *b*) si presenta in forma di aghi gialli; entrambi si decompongono con un eccesso di acqua alla temperatura ordinaria. — Il cloroplatinato vien decomposto dall' acqua soltanto a caldo. — Il derivato triacetilico cristallizza dall' alcool in tavolette bianche microscopiche; è insolubile in acqua, in etere e negli alcali. — Il composto benzoilico si separa dalla soluzione alcoolica in forma di polvere bianca; esso è poco solubile. Il derivato trinitroso si presenta in forma di aghi bruni, la sua soluzione in acido solforico conc. è verde nerastra.

II. *Ditolildiammidomonossibenzolo*

$$C_{20}H_{20}N_2O = C_6H_3(NHC_7H_7)_2(OH)$$

Cristallizza da un miscuglio di etere e di ligroina in forma di aghi incolori, fusibili a 120-121°; all' aria questa sostanza diventa bruna dopo poco tempo; essa è molto solubile in etere, in alcool ed in benzolo, poco solubile negli acidi e negli alcali. Con acido solforico conc. e nitrito potassico dà una soluzione rossastra.

Derivati:		punto di fusione
Sale di platino:	$C_{20}H_{20}N_2O.PtCl_4$	—
Derivato biacetilico:	$C_{20}H_{18}(C_2H_3O)_2N_2O$	128-129°
Derivato tribenzoilico:	$C_{20}H_{17}(C_7H_5O)_3N_2O$	262-264°
Derivato binitroso:	$C_{20}H_{18}(NO)_2N_2O$	non fonde a 260°

Il sale di platino costituisce delle pagliette splendenti di colore

bronzeo e si decompone con acqua bollente. — Il composto biacetilico si presenta in forma di prismi incolori microscopici; è inoltro solubile in alcool ed in benzolo; quasi insolubile in otere. — Il composto tribenzoilico costituisce delle tavolette microscopiche, lucenti ed incolore. — Il derivato dinitroso forma degli aghi rosso bruni, poco solubili.

III. *Trifeniltriammidobenzolo.*

$$C_{24}H_{21}N_3=C_6H_3\ (NHC_6H_5)_3$$

Cristallizza dall'alcool in forma di aghi incolori sottilissimi, fusibili a 193°; è insolubile in acqua e negli alcali, solubile in etere a freddo, facilmente solubile a caldo in alcool ed in benzolo. Con acido solforico conc. e tracce di nitrito potassico dà una soluzione rossastra che diventa bruna per un eccesso di nitrito.

Derivati:		punto di fusione
Cloridrato:	$C_{24}H_{21}N_3.HCl$	—
Cloroplatinato:	$(C_{24}H_{21}\ N_3)_2.H_2PtCl_6$	—
Derivato triacetilico:	$C_{24}H_{18}\ (C_2H_3O)_3N_3$	172-173°
Derivato tribenzoilico:	$C_{24}H_{18}\ (C_7H_5O)_3N_3$	non fondo a 350°
Derivato trinitroso:	$C_{24}H_{18}\ (NO)_3N_3$	264-265°

I due sali si presentano in forma di una polvere gialla apparentemente amorfa; entrambi vengono decomposti dall' acqua bollente. — Il composto acetilico si separa dalla soluzione alcoolica in forma di aghi microscopici. —Il derivato benzoilico cristallizza da un miscuglio di alcool e benzolo anche in aghi sottilissimi; è una sostanza pochissimo solubile nei solventi ordinari. — Il derivato trinitroso è anche pochissimo solubile; cristallizza dall'alcool in aghi di colore bruno; con acido solforico conc. esso dà una soluzione verde-nerastro alla luce riflessa e rosso-bruna alla luce di magnesio.

IV. *Difenildiammidomonossibenzolo.*

$$C_{18}H_{16}N_2O=C_6H_3\ (NHC_6H_5)_2\ (OH)$$

Questa sostanza cristallizza da un miscuglio di etere e di li-

groina in forma di aghi sottili fusibili a 94-95°; si scioglie facilmente a freddo in etere, alcool e benzolo; pochissimo nell' acqua bollente. È solubile anche negli alcali. Con acido solforico conc. e nitrito sodico dà una colorazione azzurra, che diventa rosso bruna per un eccesso di nitrito.

Derivati:		punto di fusione
Cloridrato:	$C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$	—
Sale di platino:	$C_{18}H_{16}N_2O.PtCl_4$	—
Derivato biacetilico:	$C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_2N_2O$	149-150°
Derivato dibenzoilico:	$C_{18}H_{14}(C_7H_5O)_2N_2O$	184-185°
Derivato dinitroso:	$C_{18}H_{14}(NO)_2N_2O$	non fonde a 250°

Il cloridrato, polvere giallo bruna, si decompone con acqua bollente. — Il sale di platino si presenta in forma di laminette splendenti di color giallognolo. — Il derivato biacetilico è una polvere bianca, che cristallizza lentamente da un miscuglio di etere e ligroina; si scioglie negli alcali.—Il derivato benzoilico è costituito da bei cristalli aghiformi di color giallo canarino, solubili anche negli alcali. — Il composto binitroso è quasi insolubile nei solventi ordinari; cristallizza dall' acido acetico glaciale in forma di aghi di color rosso chiaro.

Da quanto ho esposto fin qui risulta anzitutto che la floroglucina reagisce con le ammine aromatiche con maggiore energia dei fenoli bivalenti, i quali alla lor volta reagiscono più facilmente di quelli monovalenti. Ciò prova che il numero degli ossidrili esercita realmente un'influenza sull'andamento della reazione fra i fenoli e le ammine.

Inoltre il modo di formazione, le proprietà dei nuovi derivati della floroglucina e specialmente la facilità con cui essi forniscono dei derivati acetilici, benzoilici e nitrosi parlano, secondo me, a sufficienza in favore della costituzione loro assegnata. Le reazioni fra la floroglucina e la p-toluidina e l' anilina avvengono indub-

biamente nel senso indicato dalle seguenti equazioni :

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}HNHC_7H_7\\HNHC_7H_7\\HNHC_7H_7\end{matrix} = C_6H_3\begin{cases}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{cases} + 3H_2O$$

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}HNHC_7H_7\\HNHC_7H_7\end{matrix} = C_6H_3\begin{cases}OH\\NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{cases} + 2H_2O$$

e perciò la floroglucina si comporta verso le ammine non come un chetone, ma come un vero fenolo.

A. Baeyer sembra essere di opinione contraria riguardo al comportamento della floroglucina con l'ammoniaca. Nella sua interessante memoria (1) sulla triossima della floroglucina egli, enumerando i casi in cui la floroglucina si comporta ora come un fenolo, ora come un chetone, attribuisce alla florammina, ottenuta da Hlasiwetz per l'azione dall'ammoniaca sulla floroglucina, questa formola :

```
        C (NH)
   H2C/    \CH2
     |      |
     |      |
    OC\    /CO
        CH2
```

secondo la quale la florammina deriverebbe dalla floroglucina secondaria;

```
        CO
   H2C/    \CH2
     |      |
     |      |
    OC\    /CO
        CH2
```

e dovrebbe essere considerata come un imidodichetoesametilene.

(1) Berichte ecc. t. XIX, pag. 159.

Questa ipotesi sembra essere però in contraddizione coi risultati delle mie esperienze. Data la completa analogia fra il comportamento dell' ammoniaca e quello delle ammoniache sostituite, si dovrebbe piuttosto ammettere che anche la florammina sia un derivato della floroglucina terziaria, cioè del triossibenzolo.

Nuove ricerche sull' azione dell' ammoniaca sulla floroglucina e lo studio completo dei prodotti che risulterebbero, potrebbero, forse, sciogliere definitivamente il problema della costituzione della florammina.

Sulla dispersione dei composti organici.
Nota di RAFFAELLO NASINI.

" Nell' ultimo fascicolo del " Bulletin de la Société chimique de Paris ", pubblicato il 5 marzo decorso, i signori Ph. Barbier e L. Roux hanno pubblicato una Nota intitolata : *Recherches sur la dispersion dans les composés aromatiques* (1), la quale mi obbliga a dire due parole su questo argomento , che è stato oggetto di diverse Memorie e Note da me pubblicate nella Gazzetta (2).

I signori Barbier e Roux affermano che la dispersione non è mai stata studiata dal punto di vista delle relazioni che legano questa proprietà fisica dei corpi alla loro composizione , al loro peso molecolare e alla loro costituzione chimica. Ed è appunto allo scopo di ricercare queste relazioni che essi intrapresero una serie di esperienze di cui in questa Nota danno i primi risultati.

" I signori Barbier e Roux studiarono specialmente la benzina e i suoi omologhi monosostituiti (benzina, toluene , etilbenzina, i-

(1) Bulletin de la Société chimique de Paris 3e serie, t. III, pag. 255, anno 1890.

(2) Vedere specialmente le mie Note : *Sulla rifrazione molecolare delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. III, pag. 128-133 e pag. 164-172, anno 1887. Gazz. chimica T. 17, pag. 48-64. Anno 1887.

sopropilbenzina, isobutilbenzina, isoamilbenzina), altri derivati pure monosostituiti ma non disposti in serie, ed inoltre diversi eteri omologhi dell'acido benzoico (benzoati di metile, etile, propile, isobutile e isoamile). Essi determinarono gli indici di rifrazione rispetto a due righe dello spettro dello stagno, una riga rossa e una riga bleu e presero, come misura della dispersione, la costante B della formula di Cauchy. Trovarono che, per i composti omologhi da loro studiati, di mano in mano che cresce il peso molecolare diminuisce la dispersione ed anzi gli autori si credettero autorizzati ad esprimere mediante una curva la relazione tra la diminuzione della dispersione e l'aumento del peso molecolare: la curva avrebbe l'equazione seguente:

$$B = \alpha + \beta M + \gamma M^2$$

dove B è la nota costante della formula di Cauchy, M è il peso molecolare ed i parametri α, β e γ avrebbero, almeno per gli omologhi della benzina, i seguenti valori:

$$\alpha = 1,33738$$
$$\beta = 0,00519784$$
$$\gamma = 0,0000102743$$

Inoltre gli autori cercarono di stabilire una relazione tra il potere dispersivo ed il volume molecolare $\frac{m}{d}$ dei composti, calcolato alla temperatura della esperienza, e trovarono, per gli omologhi della benzina, che i valori che rappresentano il potere dispersivo sono inversamente proporzionali alle radici cubiche dei volumi molecolari, cosicchè si ha:

$$B\left(\frac{m}{d}\right)^{\frac{1}{3}} = K$$

I signori Barbier e Roux stabilirono inoltre, fondandosi sopra le esperienze eseguite sulla etilbenzina, lo stirolo ed il fenilacetilene, che tutte le volte che da un composto aromatico saturo si passa ad uno non saturo per l'eliminazione di due atomi di idrogeno la dispersione aumenta.

" Ora a me sembra che in questa Nota i signori Barbier e Roux sieno caduti in diverse inesattezze. In primo luogo non è esatto il dire che la dispersione non è mai stata studiata allo scopo di ricercare le relazioni tra questa proprietà e la composizione e la costituzione delle combinazioni organiche. L' illustre Gladstone si è a preferenza occupato in questi ultimi anni di tale questione ed anzi ha determinati gli equivalenti di dispersione non solo delle molecole, ma anche quelli degli atomi deducendoli in modo analogo a quello sin qui praticato per gli equivalenti di rifrazione (1). Ma ciò non mi riguarda, come non mi riguarda il fatto che l' aumento del potere dispersivo, quando in generale da un composto saturo si passa ad uno non saturo per eliminazione di due atomi di idrogeno, già era stato stabilito dal prof. Brühl (2). Ciò che mi riguarda è invece la relazione tra l'omologia dei composti aromatici e la diminuzione della dispersione. Questo fatto era già stato scoperto da me or sono già alcuni anni ed annunziato esplicitamente in una Nota che presentai all' Accademia dei Lincei il 20 febbraio 1887. In questa Nota, basandomi sopra precedenti esperienze mie e di altri, io mostrai che si ha costante il fatto che aggiungendosi ad un nucleo aromatico una catena laterale satura o direttamente, saldandosi carbonio a carbonio, o indirettamente, per mezzo dell'ossigeno fenico, la dispersione diminuisce ed il potere rifrangente aumenta. Io non mi contentai di esaminare i derivati della benzina, ma studiai anche quelli della naftalina e potei stabilire che obbediscono alla medesima legge come risulta dalla seguente piccola tabella, che tolgo dalla Nota sopra accennata.

(1) Vedere specialmente la Memoria del Gladstone: *Dispersion equivatents*. Proceedings of the Royal Society. Vol. 42, pag. 401, anno 1887.

(2) Le Memorie del prof. Brühl si trovano negli annali di Liebig dall' anno 1879 in poi.

	$\frac{\mu\beta - \mu\alpha}{d}$	$\frac{\mu\gamma - \mu\alpha}{d}$	Eccedenza del valore trovato su quello calcolato come somma delle rifrazioni atomiche degli elementi	
			n	n²
Benzolo	0,0189	0,0308	6, 2	4, 81
Toluolo	0,0184	0,0299	6, 8	5, 11
Mesitilene	0,0169	0,0272	7, 7	5, 53
Cimolo	0,0159	0,0257	9, 3	6, 14
Fenolo	0.0178	0,0290	7, 51	5, 05
Anisolo	0,0175	0,0285	7, 58	5, 45
Timolo	0,0161	0,0263	8, 65	5, 92
			Valori calcolati secondo Brühl	
Stirolo	0,0258	0,0429	1, 64	0, 57
Alcool cinnammico . .	0,0220	0,0395	3, 43	1, 03
Anetolo	0,0257	0,0429	4, 95	1, 99
Naftalina	0,0297	—	4, 04	1, 91
Dimetil-naftalina . .	0,0288	—	5, 13	2, 09
α-Naftolo	0,0296	—	5, 25	2, 09
Metil-α-naftolo . . .	0,0285	—	5, 52	2, 43
Propil-α-naftolo . . .	0,0264	—	6, 22	2, 52

" Recentemente il dottor Tullio Costa ha fatto uno studio speciale e diretto della questione nella sua Memoria intitolata: *Sulle correlazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali sature*, e che fu approvata per l'inserzione negli Atti dell'Accademia dei Lincei nella seduta del 5

Maggio 1889 (1). Il dott. Costa studiò la diisoamilbenzina, l'amiltimolo, l' amileugenolo , la diisoamilresorcina ed inoltre l' amil-α-naftolo e l'amil-β-naftolo: egli trovò completamente confermata quella regolarità nella diminuzione del potere dispersivo alla quale io per il primo aveva accennato. Egli prendendo in considerazione le sue esperienze e le precedenti mie si espresse in tal modo: *Si nota una regolarità nella diminuzione del potere dispersivo e nello accrescimento del potere rifrangente: andando dal naftolo al suo etere amilico si potrebbe anzi con tutta probabilità prevedere quale sarà il composto della serie omologa che avrà un potere dispersivo determinato.* E più avanti: *Mi sembra quindi di potere concludere che realmente per serie intere si possono introdurre modificazioni tali nella composizione delle sostanze da fare aumentare il potere rifrangente e nel tempo stesso diminuire il potere dispersivo; sì l'aumento dell'uno che la diminuzione dell' altro offrono una certa regolarità quando si comparano sostanze strettamente omologhe.*

" È evidente che il Costa non solo confermava così quanto io aveva già detto, ma veniva anche a stabilire che per ogni CH_2 che entra nella molecola il potere dispersivo diminuisce presso a poco di una quantità costante, purchè bene inteso si comparino combinazioni strettamente omologhe. In appoggio credo utile di riportare qui i numeri ottenuti dal Costa in riguardo alla dispersione dei composti da lui studiati affinchè possano compararsi con quelli che si deducono dalle esperienze eseguite da me e da altri: come misura della dispersione è stata presa anche qui la differenza fra i due indici estremi divisa per la densità: questo valore è preferibile alla costante B per ragioni che ho sviluppato ampiamente in una mia Memoria (2).

(1) Atti della R. Accad. dei Lincei. Vol. VI, pag. 245. — Gazzetta chimica italiana, t. XIX, pag. 478, anno 1889.

(2) Gazzetta chimica T. 17, pag. 4264. Anno 1887.

Nome delle sostanze	Formula	Peso molecolare	Temperatura	$\frac{\mu_\gamma-\mu_{Li}}{d}$	$\frac{\mu_\beta-\mu_{Li}}{d}$	$\frac{\mu_\gamma-\mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\beta-\mu_\alpha}{d}$
Diamil-benzina	$C^6H^4\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}$	218	15, 2	0,02478	—	0,02378	0,01452
Amil-timolo	$C^6H^3\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\\OC^5H^{11}\end{matrix}$	220	14,15	0,02484	—	0,02422	0,01486
Amil-eugenolo	$C^6H^3\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\\OC^5H^{11}\end{matrix}$	234	14,80	0,02265	—	0,02193	0,01572
Diamil-resorcina	$C^6H^4\begin{matrix}OC^5H^{11}\\OC^5H^{11}\end{matrix}$	250	10, 1	—	—	0,02309	0,01383
Amil-α-naftolo	$C^{10}H^7OC^5H^{11}$	214	14, 2	—	0,02503	—	0,02387
Amil-β-naftolo	$C^{10}H^7OC^5H^{11}$	214	12	—	0,02531	—	0,02415

" Da tutto quello che ho esposto sopra mi sembra che senza dubbio alcuno resulti che la regolarità di cui parlano i signori Barbier e Roux fu da me scoperta per la prima volta e fu anzi uno degli appoggi miei principali nella polemica che ebbi col prof. Brühl: il dott. Costa poi precisò anche maggiormente la natura di questa regolarità, di questa relazione. E con questo non intendo menomamente di diminuire il merito del bel lavoro dei signori Barbier e Roux, i quali senza dubbio hanno quello grandissimo di aver determinato la legge matematica del fenomeno e la correlazione sua col volume molecolare. E molto meno intendo di riservarmi questo campo di ricerche; sono anzi contentissimo che gli studi sui benzoati omologhi sieno venuti così a proposito a confermare ciò che io ho sempre pensato, e mi auguro che le ulteriori esperienze che gli autori promettono varranno a dare una base sempre più salda alla loro legge, la quale esclude nel modo il più netto che la dispersione sia, come da alcuni vorrebbe ritenersi, una proprietà perturbatrice, casuale, in nessuna relazione nè colle altre proprietà fisiche, nè colla composizione delle sostanze organiche.

Azione del cloruro di tionile sui fenoli.

Nota IV di G. TASSINARI.

Nella Nota III^a (Gazz. Chim. Ital. XIX, 343) ho dimostrato che per azione di bicloruro di solfo sul fenol si forma un diossitiobenzolo della formola

$$S\begin{matrix}-C_6H_4-OH\\-C_6H_4-OH\end{matrix}$$

identico (1) a quello ottenuto dal Prof. Kraft (Berl. Ber. VII 384, 1164) dalla tioanilina, e che ossidato dà lo stesso ossisolfone

$$S\begin{matrix}-C_6H_4-OH\\O_2\\-C_6H_4-OH\end{matrix}$$

ottenuto da Annaheim con acido solforico e fenol.

Nelle note precedenti ed in quella citata sono descritti diossitiobenzoli ed ossisolfoni omologhi.

Per azione di cloruro di tionile sui fenoli erano da aspettarsi dei solfossidi, che essendo intermedii nella loro composizione fra gli ossisolfoni ed i diossitiobenzoli, e presentando dei cambiamenti graduali, avrebbero formato una serie i cui termini si sarebbero prestati a dei raffronti istruttivi sulle loro proprietà.

È con questo scopo che studiai il comportamento del cloruro di tionile coi fenoli, arrivando però a risultati affatto inattesi.

Facendo agire del cloruro di tionile sul fenol, a seconda delle condizioni in cui si opera, si formano in quantità varie tre prodotti.

Una sostanza ad alto punto di fusione, lo studio della quale devo rimandare a più tardi.

(1) Ringrazio caldamente il Prof. Kraft di aver voluto occuparsi di nuovo (Berl. Ber. XXII, 821 a) del suo diossitiobenzolo per stabilirne l'identità col mio.
G. T.

Un diossitiobenzolo identico a quello che si ottiene col bicloruro di solfo.

Delle resine clorurate e solforate.

Durante la reazione si svolge acido cloridrico, ed anidride solforosa.

Il medesimo avviene coll'ortocresol e col timol colla differenza che dall' ortocresol si ottiene molto prodotto ad alto punto di fusione e poco dimetildiossitiobenzolo, ed invece l'opposto col timol.

Il paracresol a freddo non reagisce col cloruro di tionile, se non in piccola parte, formandosi del cloroparacresol liquido.

Il contegno del cloruro di tionile coi fenoli presenta dunque qualche analogia con quello del cloruro di solforile, poichè deve ammettersi che nell'atto della reazione una parte di esso si scinda secondo l'equazione.

$$2\,(SOCl_2) = SCl_2 + SO_2 + Cl_2$$

Devo alla cortesia del Prof. G. B. Negri i seguenti dati sulla forma cristallina del diossitiobenzolo e sulla ossisolfobenzide, studii che hanno confermato l'identità del diossitiobenzolo dalle due reazioni sopraccennate.

Diossitiobenzolo.

" Sistema cristallino: monoclino

" Costanti più probabili

$$a : b : c = 0{,}41564 : 1 : 0{,}26415$$
$$\beta = 86^0\ 48'$$

Forme osservate: (010), (100), (110), (120), (011), $(\bar{1}01)$

" Combinazioni osservate:

1ª (010) (100) (110), (011) $(\bar{1}01)$

2ª (010) (110) (120) (011) $(\bar{1}01)$

3ª (010) (100) (110) (120) (011) $(\bar{1}01)$

Angoli	n (1)	Misurate limiti	Misurate medie	calcolati	Differenza fra oss.° e calcolo
$110:1\bar{1}0$	11	44°,50′ –45,13′	45°,04′	45°,05′	–1′
$\bar{1}10:\bar{1}01$	9	62,12 — 62,49	62,20	62, 22	–2′
$\bar{1}01:011$	5	36,05 — 36,18	36,09	36, 07	+2
$011:0\bar{1}1$	6	28,44 — 29,26	29,17	29, 33	–16
$010:011$	7	75,10 — 75,19	75,17	75, 14	+3
$010:120$	16	49,49 — 50,32	50,11	50, 18	–7
$120:110$	23	17,02 — 17,16	17,09	17 09,	—
$\bar{1}01:0\bar{1}1$	5	98,20 — 98,31	98,28	98, 29	–1
$\bar{1}01:\bar{1}20$	9	67,12 — 67,21	67,16	67, 16	–1
$110:011$	1		81,28	81, 31	–3
$120:011$	3	78,08 — 78,24	78,15	78, 12	+3
$\bar{1}\bar{2}0:011$	1		101,46	101, 48	–2
$010:\bar{1}01$	2	89,52 — 90,04	89,58	90	–2

Fig. 1.

" Le costanti cristallografiche furono determinate con l'impiego dei minimi quadrati e si ebbero i seguenti resultati:

1° calcolo $t^e_I = 6$,
2° " $t^e_{II} = 6'$
3° " $t^e_{III} = 6'$
4° " $t^e_{IV} = 6'$

mentre con le costanti definitive $t^e = 5'$.

" Cristalli incolori, trasparenti, alquanto allungati nel senso di [001], costantemente tabulari secondo (010). Le facce di tutte le forme splendono generalmente bene, e danno immagini semplici e nette.

" Sfaldatura non osservata.

" Il piano degli assi ottici è normale al piano di simmetria e

(1) Numero degli angoli misurati.

forma con + *a* verso + *c* un angolo di 5°,25′ (media di 6 misure con 6 letture ciascuna) a luce bianca.

" Dispersione debole, $\rho < v$.

" Nell'olio a luce bianca fu misurato 2H=95°,50′.

Ossisolfobenzide

" Sistema cristallino: trimetrico.

" Costanti più probabili.

$$a : b : c = 0{,}78133 : 1 : 0{,}415568.$$

" Forme osservate: (100), (010), (001), (120), (011), (111).

" Combinazioni osservate:

Fig. 2.

1ª (010) (001) (120) (011),
2ª (010) (001) (120) (011) (111).
3ª (100) (010) (001) (120) (011) (111).

" Cristalli vistosi, dalle facce splendentissime e perfette, salvo quelle della zona [100], che sono alquanto appannate, e perciò riflettono male. Così la forma (011) fu determinata dalle zone: [010 : 001] e [100 : 111] e confermata da misure approssimate con le altre facce. La (001) talvolta si riscontrò piana.

" I risultati delle misure e del calcolo sono assai soddisfacenti, come apparisce

dal seguente quadro:

Angoli	n(1)	p(2)	Misurati limiti	Misurati medie	calcolati	Differenze fra Esp. e calcolo
010 : 120	21	50	32°,24′--32,°43′	32°,37′,21″	32°,37′,00″	+0′,21″
111 : 1$\bar{1}$1	16	10	40, 11—40,25	40, 17, 48	40, 17, 46	+0, 02
120 : $\bar{1}$20	10	23	114, 36-115,0	114, 47, 04	114, 46, 0	+1, 04
100 : 120	8	16	57, 13—57,35	57, 21, 45	57, 23, 0	—1, 15
010 : 111	4	8	69, 42—70,00	69, 54, 00	69, 51, 07	+2, 53
120 : 111	10	18	57, 51—58,10	58, 07, 18	58, 08, 47	—1, 29
111 : 001	4	6	33, 46—34,23	33, 59, 00	34, 01, 05	—2, 05
120:001(3)	6		89, 51—90,16	89, 59, 24	90	
010 : 001	4		89, 58—90,10	90, 04, 15	90	

" L'errore medio fra osservazione e calcolo è t^e=1′,14″ mentre per gli altri tre calcoli si ebbe:

$$t^e_{I} = 1',34''$$
$$t^e_{II} = 1',34''$$
$$t^e_{III} = 1',59''$$

" Sfaldatura facile e perfetta secondo (010).

" Piano degli assi ottici (001).

" Bisettrice acuta *b*; forte disperdimento degli assi $\rho < v$.

$$2\,E = 34^0,47 \text{ (rosso, vetro).}$$
$$= 40,00 \text{ (Na)}$$
$$= 45,54 \text{ (Fl).}$$

" Confrontando le costanti cristallografiche del diossitiobenzolo

$$a : b : c = 0,41564 : 1 : 0,26415;\ \beta = 86,48'$$

con quelle della ossisolfobenzide

$$a : b : c = 0,78133 : 1 : 0,415568;\ \beta = 90$$

scorgesi che il termine *a* del primo è quasi identico al termine *c* dell'ossisolfobenzide; inoltre il *c* del diossitiobenzolo è circa $^1/_3$ dell'*a*

(1) Numero degli angoli misurati.

(2) Peso complessivo d'ogni angolo.

(3) Gli ultimi due angoli sono esclusi dal calcolo coi minimi quadrati.

dell'ossisolfobenzide, sicchè ove in quest'ultima sostanza si scambiasse l'asse [001] con l'asse [100] e si riducesse ad $^1/_3$ il termine *a* si avrebbero costanti cristallografiche molto vicine a quelle del diossitiobenzolo e cioè:

" Diossitiobenzolo a : b : c = 0,41564 : 1 : 0,26415; β = 86°,48'.
" Ossisolfobenzide a : b : c = 0,415568 : 1 : 0,26044; β = 90

Anche la posizione del piano degli assi ottici in tutte e due le sostanze è pressochè la stessa. „

Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico Mantova.

Sul peso molecolare e sul potere rinfrangente del cloruro di zolfo.
Nota del dottor TULLIO COSTA.

" Fino alle ricerche di Hübner e Guerout non si era ben certi sulla esistenza di un bicloruro di zolfo della formula SCl^2. Secondo alcuni, quando si saturava di cloro il protocloruro, si otteneva soltanto una soluzione di cloro nel protocloruro $S^2 Cl^2$; secondo altri un composto ossigenato di zolfo e di cloro. Il Dumas, che sostenne invece la reale esistenza di SCl^2 e volle anche determinarne la densità di vapore, giunse però a risultati che mostravano trattarsi realmente di un miscuglio. Hübner e Guerout modificarono il processo di preparazione e precisamente, dopo aver saturato di cloro il protocloruro tenuto in un miscuglio frigorifero, fecero poi passare acido carbonico secco, il quale scacciava il cloro in eccesso, sino a che appunto non se ne sviluppava più; in tal modo essi ottennero un liquido colorato in rosso bruno di composizione costante e corrispondente alla formula SCl^2 (1). Le loro esperienze furono confermate dalle ricerche di Dalziel e

(1) Zeitschrift für Chemie, 1870, 455.

Thorpe (1). Anche gli studi del Michaelis dimostrarono che realmente il protocloruro saturato di cloro a bassa temperatura, e quindi scacciatone l'eccesso con una corrente di acido carbonico, ha alla temperatura di 10°,3 una composizione corrispondente perfettamente alla formula SCl^2; a temperatura superiore il bicloruro va poi successivamente scindendosi cosicchè si hanno dei liquidi che contengono proporzioni sempre maggiori di protocloruro; nel modo istesso che il tetracloruro, studiato pure dal Michaelis, si scinde a mano a mano che si alza la temperatura, e dà bicloruro.

" Ma se così restava assodato che il liquido bruno, che si ottiene nelle condizioni sopra descritte, ha una composizione costante corrispondente alla formula SCl^2, non veniva però in nessun modo a provarsi che realmente esistesse un composto SCl^2, potendosi ammettere, come si trova riportato in molti trattati, una formola multipla e potendo anche supporsi che si trattasse di una mescolanza di cloro e protocloruro in proporzioni definite.

" Infatti Isambert (2) in una Memoria, pubblicata dopo le altre sopra citate, si credette autorizzato a concludere, in seguito alle sue ricerche sul modo di decomporsi dei diversi cloruri di zolfo, che non esiste in realtà che un solo cloruro, il protocloruro, nel quale il cloro può sciogliersi a temperature basse in quantità considerevole. E ciò Isambert deduce dal fatto che, scaldando i liquidi che si ottengono saturando di cloro il protocloruro, si osserva che la tensione del cloro sviluppato varia costantemente con la quantità che ve ne è contenuta nel liquido e precisamente diminuisce: invece se si trattasse di un vero composto si dovrebbe avere il contrario, cioè la tensione dovrebbe aumentare colla temperatura.

" Il fatto è che egli ammette che il bicloruro non esiste allo stato libero, senza però escludere che possa esistere combinato. A proposito di quanto dice Isambert debbo osservare come è possibile che egli realmente avesse tra le mani una soluzione di cloro nel protocloruro, oppure delle mescolanze di tetracloruro e di bicloruro giacchè non appare che egli abbia poi scacciato il cloro con acido carbonico come si deve fare. I suoi risultati altrimenti

(1) Chem. News. XXIV; 159, anno 1871.

(2) Comptes rendus, LXXXVI, pag. 664, anno 1878.

rimarrebbero inesplicabili, giacchè, in quei limiti di temperatura in cui egli opera, (tra 4° e 10°), le ricerche del Michaelis dimostrano che il bicloruro non si dissocia quasi affatto.

" Più recentemente Spring e Lecrenier (1) fondandosi sul fatto o, direi meglio, sull' ipotesi che i cloruri di zolfo S^2Cl^2 e SCl^2, o meglio i composti alogenati dello zolfo, trattati con solfito potassico dovrebbero dare tritionato e tetrationato potassico, ma non solfato, e che invece solfato dovrebbero dare lo zolfo e il cloro liberi, vollero studiare se, nei composti alogenati dello zolfo, dovesse ritenersi la presenza di zolfo ed alogeno liberi.

" Facendo reagire questi composti alogenati con solfito potassico videro che solfato si formava, e dalla sua quantità dedussero la proporzione di alogeno e zolfo libero che dovevano essere nel composto. Essi trovarono che il bicloruro di zolfo, preparato secondo il metodo indicato più sopra e analizzato, doveva contenere il 9,45 % dei suoi elementi liberi; i bromuri e gli ioduri sarebbero poi maggiormente dissociati.

" Non so però quale valore debba attribuirsi a questi risultati, perchè la base di tutte le deduzioni mi sembra un poco incerta.

" Date tutte queste incertezze sull'esistenza e sul peso molecolare del bicloruro di zolfo, mi è sembrato di qualche interesse determinarne quest' ultimo col metodo crioscopico giacchè, per quello che ho detto di sopra, non è possibile di prenderne la densità del vapore. Ho preparato il bicloruro di zolfo nel modo indicato di sopra facendo in ultimo passare CO^2 e tenendo sempre raffreddato a 0° il prodotto che mi servì poi per le ulteriori esperienze. Ho fatto tanto l'analisi del cloro che quella dello zolfo col metodo adoperato da Rose. Ho pesato in un tubicino una certa quantità di sostanza e l'ho posta in una soluzione diluita di bicromato potassico; una porzione dello zolfo si ossida trasformandosi in acido solforico e solforoso, l'altra si deposita subitamente mercè la presenza del bicromato; il cloro si trasforma in acido cloridrico che si dosa con il nitrato di argento. Per lo zolfo ho pesato il prodotto in una bollicina a pareti molto sottili che poi ho fatto rompere dentro un vaso a tappo smerigliato contenente una soluzione molto concentrata di acqua di cloro; si agita forte-

(1) Bull. de la Société chimique, T. XLV, pag. 867, anno 1886.

mente tenendo il vaso ben chiuso; lo zolfo si trasforma in acido solforico che si pesa poi allo stato di solfato di bario. Ecco i risultati delle analisi:

I. gr. 0,4088 di sostanza dettero gr. 1,1269 di ClAg.
II. „ 0,1081 „ „ „ 0,2452 di SO^4Ba.

" Di qui si ha:

	calcolato	trovato per SCl^2
C %	68,80	68,94
S	31,14	31,06
	99,94	100,00

" Tanto le ricerche crioscopiche quanto le determinazioni degli indici di rifraziono e densità furono eseguite su questo prodotto analizzato. Le ricerche crioscopiche furono fatte con i soliti metodi; adoperai un termometro di Beckmann.

" Ecco i risultati delle mie esperienze.

Punto di congelamento delle soluzioni acetiche e benzoliche di SCl_2

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
Soluzioni nel benzolo			
1, 9848	0, 950	0, 4786	49, 296
3, 6278	1, 690	0, 4658	47, 977
4 2909	1, 995	0, 4649	47, 885
Soluzione nell'acido acetico			
3, 8021	1, 465	0, 3853	39, 686

" Questi risultati mi sembra che non lascino alcun dubbio sulla

vera esistenza del bicloruro di zolfo; la sua formula è semplice e, tenuto conto anche della concordanza tra i valori trovati e quelli teoretici si può affermare che, il composto da me esaminato, non è da ritenersi neppure parzialmente in istato di dissociazione.

" Debbo notare come Raoult aveva determinato il peso molecolare del protocloruro in soluzione benzolica ed acetica ed aveva trovato per la soluzione benzolica l' abbassamento molecolare di 51,1; per la soluzione acetica quello di 38,7 (1).

" Credetti utile di determinare anche il potere rifrangente del bicloruro; quello del protocloruro era già stato determinato da Haagen (2) rispetto alla riga α dello spettro dell' idrogeno. Dalle sue esperienze si deduce come rifrazione atomica dello zolfo il valore di 16 per la formula n; questo valore è un poco più elevato di quello che si ricava dai mercaptani e dai solfuri organici, composti con i quali il protocloruro avrebbe analogia di costituzione, e si avvicina al valore che il Nasini dedusse da alcuni composti in cui c' è un addensamento di zolfo nella molecola, come per esempio alcuni derivati del solfuro di carbonio, e supera di poco il valore che si ha per lo zolfo del solfuro di carbonio.

" Pensai quindi che il valore più elevato potesse dipendere dall'essere nel protocloruro lo zolfo unito allo zolfo, e che perciò nel bicloruro potesse lo zolfo avere il valore che ha nei composti sopra rammentati. È vero però che il Nasini per dei composti analoghi, il solfuro e il bisolfuro di etile, aveva trovato per S gli stessi valori. Le determinazioni furono fatte col solito metodo e con l'apparecchio da me descritto in un mio precedente lavoro (3). Credetti opportuno di esaminare nuovamente anche il protocloruro; le mie esperienze confermano pienamente quelle di Haagen. I risultati sono riuniti nella piccola tabella seguente. Le esperienze non si poterono eseguire per la riga $H\alpha$ e, con grande difficoltà, per la riga D.

(1) Annales de Chimie et de Physique (6°) T. II, pag. 66, anno 1884.

(2) Pogg. Ann. CXXXI, pag. 117, anno 1867.

(3) Gazzetta chimica T. 19. pag. 478. Anno 1889.

	Peso molecolare	Temperatura	Densità	$\mu_{H\alpha}$	$\mu_{N\alpha}$	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}\times P$	R_{α}	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}\times P$	R^1_{α}	$\frac{\mu_{N\alpha}-\mu_{H\alpha}}{d}$
S^2Cl^2	185	13,3	1,68196	1,64440	1,65298	0,3832	51,732	16,01	0,2153	29,065	8,51	0,0504
SCl^2	103	15,4	1,64819	1,57169	1,57806	0,3468	35,720	16,12	0,1995	20,548	8,51	0,0386

" È evidente che il valore più elevato della rifrazione atomica dello zolfo, cioè 16 (formula n) e 8,51 (formula n^2) non dipende dall'addensamento dello zolfo nella molecola, giacchè dal bicloruro si deduce lo stesso valore che dal protocloruro, valore che, come ho detto, poco si allontana da quello che lo zolfo ha nel solfuro di carbonio e nei suoi derivati. Debbo inoltre notare come la dispersione dei due cloruri sia ben lungi dall'essere uguale, giacchè il protocloruro ha una dispersione assai maggiore ".

Roma. Istituto chimico. Aprile 1890.

Di due nuovi eteri nitrici tetrilici (1).

Nota di GIACOMO BERTONI.

Dei quattro alcooli da tempo conosciuti del gruppo tetrilico non se ne trasformò finora che uno solo in etere nitrico ed è l'isopro-

(1) Questi due eteri furono preparati sotto la mia immediata direzione sin dal 1889 nel laboratorio di Chimica Generale dell'Università di Pavia, dagli allievi L. Pellegrini e L. Zambeletti. Ma lo studio dei medesimi fu interrotto per la mia nomina in questo Istituto ove venne ripreso. Benchè non molto particolareggiato lo pubblico ora riserbandomi, nell'occasione di riferire sull'ultimo ni-

pilcarbinolo che da Wurtz per il primo (1) e da Chapman e Smith (2) fu con metodi diversi tramutato nel nitrato corrispondente.

Interessandomi assai, per uno studio che ho in corso in questo laboratorio su una nuova serie di esplosivi a base di derivati nitrici, di conoscere le proprietà degli altri tre nitrati isomeri a quello ottenuto da Wurtz, mi decisi di tentarne la preparazione, ed essendo riescito ad ottenerne due credo opportuno di descriverli subito riserbandomi di render noto fra non molto anche il terzo, che sarà quindi il quarto dei nitrati tetrilici previsti dalla teoria.

I.

Nitrato propilcarbinolico (3).

Dell' alcool butilico normale puro in porzioni di 10 c.c. ciascuna venne fatto sgocciolare in 30 c.c. d'una miscela di due volumi d'acido solforico 1,84 ed un volume d'acido nitrico 1,4 tenuta avanti e durante l'operazione in un miscuglio frigorifero. Si prosegue come nella preparazione della nitroglicerina, ed il prodotto di diverse operazioni raccolto lavato e digerito su nitrato di calcio anidro si sottopose alla distillazione.

A 134° distillarono pochi c.c. di un liquido avente già i caratteri dei nitrati alcoolici, e tostochè il termometro raggiunse i 135° distillò regolarmente elevandosi verso la fine a 137°. — Questa porzione bollente tra' 135-137° ridistillata fornì in gran parte un liquido bollente a 136° che si ritenne l'etere nitrico cercato.

Proprietà.—L'etere nitrico propilcarbinolico è un liquido incoloro, dotato d'odore e sapore grato, etereo, dolciastro in principio,

trato tetrilico, di fare una completa revisione del gruppo. — Vedansi tuttavia alcune mie osservazioni da archivista nel Bollettino Farmaceutico—Giugno 1890. —Milano.

(1) Wurtz — Comptes Rendus — 14 agosto, ed Annales Ch. Ph. ottobre 1854.

(2) Chapman e Smith—Journal of the Chemical Society [2] VII, 153.

(3) Preparazione del Dottor Luigi Pellegrini.

simile a quello del nitrato d'etile ma che poi divien bruciante (1). È insolubile nell'acqua, sciogliesi nell' alcool, nell'etere, nell'acido acetico, solfuro di carbonio etc. Cogli acidi cloridrico, solforico, solfidrico si comporta affatto come gli altri eteri nitrici già noti.

Bolle a 136° ed il suo peso specifico, è 1,048 a 0°.

Acceso brucia con fiamma olivastra, scaldato in tubi chiusi ad una temperatura un po' superiore a quello del suo punto d' ebollizione, dopo un certo tempo esplode con violenza: L'analisi diede i seguenti risultati:

$$C = 40,58, \qquad N = 11,36$$

numeri assai prossimi alla teoria. Da questi dati e dai suoi caratteri specifici, fra gli altri quello del suo elevato punto d'ebollizione si può concludere che la sua costituzione è rappresentata dalla forma:

$$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . O . NO^2 .$$

La sua preparazione riesce anche col metodo Millon, però richiede una certa pratica in questo genere di prodotti.—Malgrado le modificazioni introdotte da me e da Fritsch (2) non sempre ebbi risultati positivi, pur operando con piccole quantità di materiale.

II.

Nitrato di etilmetilcarbinolo (3).

Non senza tentativi infruttuosi sono riescito a preparare questo nuovo etere. Col classico metodo di Millon ogni tentativo fallì. Per altro da questo insuccesso non voglio conchiudere che sia proprio impossibile la sua diretta preparazione con acido nitrico ed urea.

Il processo che meglio si presta per ottenerlo è ancora quello

(1) I vapori di questo nuovo etere non producono mal di capo, nè l'insonnia come quello di Wurtz.

(2) Fritsch — Rivista Scientifico-Industriale — Firenze 1888.

(3) Preparazione del Dottor Leopoldo Zambeletti.

testè descritto per la preparazione del nitrato propilcarbinolico, coll'avvertenza di agire con piccole porzioni per volta, e di operare a temperature sempre inferiori a 0° agitando incessantemente onde impedire ogni reazione secondaria (8). Tuttavia i primi esperimenti andarono a male. Agendo con destrezza, evitando sbalzi di temperatura durante la reazione, si può raggiungere l'intento. Un indizio che l'andamento è regolare, si ha dall'abbassamento di temperatura nella miscela, dopo che tutto l'alcool è sgocciolato negli acidi. Nel caso che la colonna termometrica indicasse alla fine dell'operazione una brusca elevazione di temperatura, si può salvare talvolta parte del prodotto, se repentinamente si versa il miscuglio su ghiaccio pesto, agitando vivamente. Il prodotto di diversi tentativi buoni, raccolto, lavato ed essiccato con nitrato di calcio, ha tutti i caratteri di un etere nitrico.

Proprietà.—L'etere nitrico etilmetilcarbinolico, è un liquido incoloro, mobile, d'odor grato in principio, penetrante di poi. È insolubile nell'acqua, solubile nei solventi organici ordinarii: Coll'acido solforico e solfidrico, si scompone più facilmente de' suoi isomeri (Primario normale, e primario anormale).

Bolle a 124° ed il suo peso specifico è 1,0382.

Questi numeri sono assai prossimi a quelli del nitrato isopropilcarbinolico di Chapman e Smith, che stabilirono a 123° il punto d'ebollizione del loro etere nitrico—e 1,038 a 0° per il peso specifico; mentre Wurtz, per questo stesso nitrato di Chapman, aveva dato il punto d'ebollizione a 132° nell'agosto 1854, e 130° nell'ottobre dello stesso anno. Non sembrandomi possibile che i dati di Wurtz sieno errati, volii verificare la cosa, e preparatomi detto etere, trovai che possiede il punto di ebollizione assegnato da Chapman, cioè 123° non corretto. Però avendo io impiegato per la preparazione sua non il metodo di Wurtz (ioduro e nitrato di argento) ma quello di Chapman, mi venne il dubbio che preparandolo secondo Wurtz, si abbia a trovare 130-132°, ossia che possano ingenerarsi delle reazioni capaci di fornire prodotti isomeri. Ho già avviato delle esperienze per epurare questo punto controverso.

(8) Annales de Chimie et de Physique—1886. IX. 325.

Dall'analisi si ebbe :

$$C = 40{,}24 \qquad\qquad N = 11{,}90$$

Tenendo conto oltre a questi dati, della genesi e dalla proprietà riscontrate, si può ritenere per l' etere testè descritto la formola

$$CH^3 - CH^2 - C \begin{array}{l} \diagup NO^3 \\ - CH^3 \\ \diagdown H \end{array}$$

Questo nuovo etere in contatto d'una fiamma, arde colla caratteristica colorazione livida dei nitrati alcoolici.

I suoi vapori surriscaldati detonano.

Laboratorio di Chimica generale e Tecnologica della R. Accademia Navale, Livorno. Maggio 1890.

Azione degli acidi minerali sulla velocità della reazione fra gli acidi bromico e jodidrico.

Memoria di GAETANO MAGNANINI.

Fra i differenti processi chimici dei quali negli ultimi tempi è stata studiata la velocità, è notevole la reazione che ha luogo in soluzione acquosa molto diluita fra gli acidi bromico e jodidrico, dove la quantità di sostanza trasformata sta alla durata della reazione in un rapporto poco conforme al principio fondamentale di Guldberg e Waage.

La reazione di cui è parola ha luogo secondo l'eguaglianza

$$HBrO_3 + 6HI = HBr + 3H_2O + 3I_2$$

e si compie, se si opera in soluzioni sufficientemente diluite, in un tempo piuttosto lungo. Il rapporto fra la quantità di jodio formata ed il tempo trascorso, cioè la velocità della reazione, è stato determinato primieramente da W. Ostwald (1) il quale ha dimostrato che l'andamento della reazione non si lascia esprimere colla formola generale delle reazioni di secondo ordine. Se t è il tempo trascorso dopochè l'acido bromico e l'acido jodidrico vennero messi a contatto, se x è la quantità di jodio formatasi, espressa in equivalenti in rispetto alla reazione che si considera, e se A e B sono le masse attive rispettivamente dell' acido bromico e dell' acido jodidrico riferite alla unità di volume, la velocità della reazione, dovendo in ogni istante essere proporzionale alle masse attive delle sostanze reagenti, sarà data dalla equazione differenziale:

$$\frac{dx}{dt} = C\,(A-x)\,(B-x)$$

e nel caso in cui gli acidi bromico e jodidrico sieno posti a rea-

(1) Ueber Oxydations und Reductions-vorgänge; Zeitschrift für phys. Chemie II, 127.

gire nelle quantità ponderali espresse dalla equazione stechiometrica soprascritta, si ha:

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)^2$$

Integrando ed introducendo la condizione che per $t = 0$ la quantità x di jodio formatasi sia pure eguale a zero si ottiene

$$\frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{t} = AC$$

Questa equazione però non soddisfa ai risultati sperimentali giacchè introducendo per differenti valori di t i differenti valori trovati per x si ottengono dei valori di AC i quali, anzichè essere costanti, vanno, coll'aumentare di t, rapidamente diminuendo. Ne segue che la reazione fra gli acidi bromico e jodidrico non ha luogo semplicemente come le ordinarie reazioni di secondo ordine, ma che si devono considerare altre azioni secondarie le quali alterano in ogni istante la velocità del processo. Un tentativo per dare ragione di questa diminuzione di velocità è stato fatto da W. Meyerhoffer (1) il quale ha fatto l' ipotesi che la diminuzione di velocità nella reazione fra gli acidi bromico e jodidrico sia in ogni istante direttamente proporzionale alla quantità di jodio libero esistente. L'equazione differenziale corrispondente

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C(A-x)^2}{x}$$

dà, integrando e determinando la costante arbitraria in modo che per $t = o$ sia anche $x = o$

$$\left\{ \frac{x}{A-x} - \log \frac{A}{A-x} \right\} \frac{1}{t} = \text{cost.}$$

L' equazione differenziale di W. Meyerhoffer però, la quale ha

(1) Ueber beschleunigende und verzögernde Wirkungen bei chemischen Vorgängen. Zeitschrift für phys. Chem. II, 585.

l'inconveniente che per $x = o$ dà una velocità infinitamente grande, non dà poi secondo L. Meyer (1) completamente ragione dei fatti. Altri tentativi diretti allo stesso scopo sono stati fatti da O. Burchard (2) il quale ha studiato l'ossidazione dell' acido iodidrico operata dagli acidi ossigenati degli alogeni. Anche nel caso dell'acido jodico dove la reazione ha luogo secondo l' eguaglianza

$$5HI + HIO_3 = 3H_2O + 3I_2$$

la velocità della reazione va diminuendo assai più rapidamente di quello chè non comporti la formola generale delle reazioni di secondo ordine. Burchard, ammettendo che la quantità di acido jodidrico che in ogni istante si trova presente nella reazione, e che in ogni istante è quintupla della quantità di acido jodico, agisca come acceleratrice anche in una misura quintupla, trova che la formola corrispondente

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)^6$$

sebbene non dia per la costante valori così differenti pure non può considerarsi come l'espressione dell' andamento del fenomeno.

L'influenza degli agenti acceleratori sulla reazione fra gli acidi bromico e jodidrico è stata studiata dall' Ostwald (3) il quale ha trovato che in modo particolare gli acidi minerali aumentano notevolmente la velocità della reazione senza, almeno apparentemente prendervi parte; e questi aumenti sono sensibilmente proporzionali ai coefficienti di affinità degli acidi rispettivi; e poichè nelle sue esperienze l' Ostwald ha costantemente adoperato un equivalente di acido minerale, ne segue, nel senso della teoria della dissociazione degli elettroliti che, l' accelerazione nei differenti acidi è proporzionale alle quantità di idrogeno elettroliticamente dissociato.

Per desiderio del chiar.^{mo} sig. Prof. Ostwald e nel suo Labora-

(1) Zeitschrift II, 830.

(2) Ueber die Oxydation des Jodwasserstoffes durch die Sauerstoffsäuren der Salzbilder. Zeitschrift für phys. Chem. II, 796.

(3) Loco citato.

torio io ho ripreso lo studio di questa singolare reazione e mi sono occupato prima di tutto di stabilire come varii la velocità della reazione fra gli acidi bromico e jodidrico al variare della quantità dell'acido minerale aggiunto come acceleratore. Comunico prima di tutto il materiale sperimentale raccolto.

Il metodo di sperimentare da me seguito non diversifica sostanzialmente da quello seguito dall'Ostwald; anzi per rendere i miei risultati comparabili ai suoi io ho operato alla medesima diluizione ed alla medesima temperatura. L' acido bromico venne preparato per azione dell' acido solforico diluito sul bromato di bario, ottenuto precipitando una soluzione di cloruro baritico con bromato potassico, *ed adoperando un difetto* di acido solforico; dalla soluzione ottenuta vennero eliminate traccie di bario con alcune goccie di acido solforico diluito, e venne allontanata una piccola quantità di acido cloridrico con ossido di argento di fresco precipitato. La soluzione di acido bromico così ottenuta venne titolata con un eccesso di joduro potassico e l'iposolfito di soda, e portata ad un contenuto di $HBrO_3 = 6,\ 1$ (1). In ogni ricerca vennero introdotti in bottiglie a tappo di vetro e del contenuto di circa 100 cc., 1 cc. di questa soluzione di acido bromico, la soluzione dell' acido minerale da studiarsi, e tanta acqua in modo da avere un volume totale di 89 cc.; dopochè questo miscuglio riscaldato in uno degli ordinarii termostati aveva assunto la temperatura di 25°, veniva aggiunto 1 cc. di una soluzione normale di acido jodidrico. Dopo un certo tempo venivano poi estratti con una pipetta 10 cc. della soluzione e ne veniva determinato il contenuto in jodio libero col mezzo di una soluzione $\frac{1}{100}$ normale di iposolfito di soda.

Nelle seguenti tabelle si trovano sotto **t** i tempi calcolati in minuti dal momento nel quale l' acido jodidrico fu aggiunto, e sotto x_1 x_2.... i ripettivi centimetri cubi di iposolfito adoperati, moltiplicati per 100 allo scopo di evitare cifre decimali. Le diverse colonne x_1 x_2.... indicano serie di esperienze rispettivamente indipendenti, i numeri che si trovano invece lungo una medesima co-

(1) Questa notazione indica una molecola di acido bromico in un volume di sei litri.

lonna sono stati ottenuti titolando il contenuto di una stessa bottiglia.

I. — *Acido cloridrico*

0,0 HCl

t	x_1	x_2	x_3
5	—	85	80
12	144	—	—
13	—	146	—
21	—	—	184
25	205	—	—
41	272	—	273
52	—	292	301
84	—	369	—
91	380	—	381
175	—	480	484

0,2 HCl

t	x_1	x_2	x_3	x_4
2	46	47	47	47
17	196	—	—	—
41	330	—	—	—
72	414	—	—	—
103	470	—	—	—
104	—	473	—	—
120	—	—	491	—
134	—	—	—	530

0,4 HCl

2	49	53	50
17	239	—	—
41	376	—	—
87	—	—	494
93	—	508	—
113	545	—	—

0,6 HCl

2	61	64	62
9	183	—	—
31	367	—	—
41	415	—	—
51	464	—	—
61	498	—	—
62	—	—	505
69	—	515	—

0,8 HCl

t	x_1	x_2	x_3	x_4
2	70	70	68	71
9	211	—	—	210
17	313	—	—	309
31	399!	—	—	424
41	471	—	—	474
49	—	498	—	495
50	—	—	500	—
55	511	—	—	—

1,0HCl

t	x_1	x_2	x_3	x_4
2	—	80	82	83
3	105	—	—	—
9	231	239	—	—
15	—	327	—	—
17	338	—	—	—
28	—	438	—	—
31	450	—	—	—
35	—	—	469	467
40	—	510	510	510

1,2 HCl

2	90	96	98
9	262	—	—
17	370	—	—
31	485	—	—
32	—	—	500
35	—	521	—
39	535	—	—

1,4 HCl

1	—	61	75
2	104	—	—
9	295	—	—
17	410	—	—
27	502	—	499
28	—	510	—

1,6 HCl

2	121	119	116
9	324	—	—
17	443	—	—
20	470	—	—
22	—	—	490
23	—	510	—
24	510	—	—

1,8 HCl

2	128	129	129
9	347	—	—
17	465	—	—
20	492	—	—
21	—	506	511
22	511	—	—

2,0 HCl

t	x_1	x_2	x_3	x_4
2	139	144	147	142
6	—	—	—	298
12	415	—	—	423
17	492	—	495	492
18	—	506	—	—
20	525	—	—	530

2,5 HCl

t	x_1	x_2	x_3	x_4
2	167	170	168	170
4	266	—	—	—
5	—	—	—	312
7	372	—	—	374
9	416		—	423
12	488	—	—	480
13	—	495	494	—
15	521	—	—	—

3,0 HCl

2	198	207	204
4	318	316	—
6	390	395	—
8	455	449	—
10	—	490	498
11	518	—	—

3,5 HCl

2	226	—	238
4	352	—	—
6	435	430	—
8	495	496	—
9	—	—	525
10	540	—	—

4,0 HCl

2	248	255	261	257
4	396	—	—	392
6	477	—	—	467
7	—	515	515	—
8	531	—	—	535

II.—*Acido Nitrico*

0,2 HNO_3

t	x_1	x_2
2	44	44
17	198	202
32	—	292
35	308	—
41	334	—
72	430	424
120	510	505

0,4 HNO_3

t	x_1	x_2
2	50	51
17	239	236
35	351	—
41	380	380
49	411	413
93	511	516

1,0 HNO_3

2	79	83
9	239	—
15	322	323
28	441	440
31	451	—
38	494	491

2,0 HNO_3

2	136	137
6	287	289
12	418	419
17	484	483
19	510	517

3,0 HNO_3

2	203	202
4	307	305
6	384	382
8	440	441
10	489	—
11	—	503

4,0 HNO_3

2	252	261
4	378	381
6	464	455
8	518	520

III. — *Acido solforico*

$0,5 \frac{1}{2} H_2SO_4$

t	x_1	x_2	x_3
2	50	49	54
9	152	—	—
17	235	—	—
31	331	—	—
56	436	—	—
73	478	—	—
83	501	505	—
88	—	—	518

$1,0 \frac{1}{2} H_2SO_4$

t	x_1	x_2	x_3
2	66	70	69
9	210	—	—
17	307	—	—
31	420	—	—
46	—	481	—
51	—	—	494
56	527	—	—

$1,5 \frac{1}{2} H_2SO_4$

2	81	86	83
9	246	—	—
17	354	—	—
31	470	—	—
35	—	501	—
36	—	—	500
41	514	—	—

$2,0 \frac{1}{2} H_2SO_4$

2	106	100	108
9	299	—	—
20	451	—	—
25	—	487	—
28	—	—	511
31	526	—	—

$2,5 \frac{1}{2} H_2SO_4$

2	123	130	120
9	346	—	—
20	490	—	—
22	500	497	—
24	—	—	521
26	542	—	—

$3,0 \frac{1}{2} H_2SO_4$

2	147	142	146
9	375	—	—
17	—	498	—
18	—	—	509
20	541	—	—

$4,0 \frac{1}{2} H_2SO_4$

2	180	189	181
9	432	—	—
12	—	—	495
13	—	509	—
17	555	—	—

$5,0 \frac{1}{2} H_2SO_4$

2	210	215
4	330	328
7	443	438
9	—	488
10	511	—

IV. — *Acido cloridrico + acido nitrico*

0,2 HCl+0,4 HNO_3

t	x_1	x_2
2	63	—
9	186	184
31	380	377
41	428	421
62	498	491

0,6 HCl + 0,4 HNO_3

t	x_1	x_2
2	80	78
15	323	321
28	432	439
37	490	486

0,6 HCl + 1,0 HNO_3 = x_1
0,6 HNO_3 + 1,0 HCl = x_2

t	x_1	x_2
2	110	110
9	312	311
20	462	463
23	490	492

1,0 HCl + 1,0 HNO_3

t	x_1	x_2
2	140	137
6	290	291
17	490	490

V. — *Acido cloridrico + acido solforico*

0,6 HCl + 0,5 $\frac{1}{2}$ H_2SO_4

t	x_1	x_2
2	85	82
9	—	232
12	281	—
15	321	322
17	337	—
20	368	—
25	412	416
35	479	—
39	—	496
44	—	505

1,0 HCl + 0,5 $\frac{1}{2}$ H_2SO_4

t	x_1	x_2
2	100	105
9	284	286
12	—	338
15	371	—
17	—	398
20	430	—
25	475	480
29	497	—
30	—	501
31	508	—

1,0 HCl + 1,0 $\frac{1}{2}$ H_2SO_4

t	x_1	x_2
2	121	119

1,0 HCl + 1,5 $\frac{1}{2}$ H_2SO_4

t	x_1	x_2
2	139	—

6	254	—
9	—	331
12	390	—
15	—	426
17	447	—
20	476	482
23	—	499

6	294	293
9	—	370
12	426	425
15	—	471
17	487	—
18	—	501
20	521	—

1,4 HCl + 1,0 $\frac{1}{2}$ H_2SO_4

2	149	150
6	300	—
9	380	375
12	430	—
15	472	476
18	505	496

2,0 HCl + 1,5 $\frac{1}{2}$ H_2SO_4

2	200	197
4	313	310
6	373	388
9	461	472
12	522	530

VI.—*Acido bromico*

0,8 $\frac{1}{6}$ $HBrO_3$

t	x_1	x_2
2	65	71
4	110	—
9	189	—
17	287	286
31	394	392
55	489	—
61	502	—
64	—	516

1,6 $\frac{1}{6}$ $HBrO_3$

t	x_1	x_2
2	103	100
9	279	279
12	330	328
17	394	—
19	—	413
24	450	459
31	511	511

2,0 $\frac{1}{6}$ $HBrO_3$

t	x_1	x_2
2	125	122
6	259	251

3,2 $\frac{1}{6}$ $HBrO_3$

t	x_1	x_2
2	187	191
4	291	292

9	—	325
12	381	376
15	426	421
21	488	—
23	502	—
24	—	502
27	—	534

4,0 $\frac{1}{6}$ $HBrO_3$

2	230	231
4	359	352
6	439	433
8	—	494
10	550	536

6	363	—
7	—	401
8	420	—
10	470	—
12	504	510
14	—	533

VII. — *Bromato potassico*

0,8 $\frac{1}{6}$ $KBrO_3$

t	x_1	x_2	x_3
2	56	52	51
17	242	241	246
25	—	—	306
41	391	386	398
45	—	—	406
80	—	—	510
87	521	515	521
95	535	—	—

1,6 $\frac{1}{6}$ $KBrO_3$

t	x_1	x_2
2	80	78
9	210	212
17	307	311
31	414	418
41	467	460
49	494	—
51	—	498

2,0 $\frac{1}{6}$ $KBrO_3$

2	—	84	82
6	186	186	183
9	246	—	—
12	276	274	—

3,2 $\frac{1}{6}$ $KBrO_3$

2	117	124
9	285	291
17	397	400
20	428	428

17	345	337	—
20	—	360	—
28	425	425	—
41	—	480	492
46	—	—	515

$5,0\ \frac{1}{6}\ KBrO_3$

2	136	140
6	—	268
9	331	341
12	385	389
18	464	466
22	—	497
25	516	—

25	457	—
30	492	500
33	—	512

Cercando di riassumere i risultati ed esaminare quale sia l' influenza di differenti quantità di uno stesso acido minerale sulla velocità della reazione fra gli acidi bromico e jodidrico, non è possibile usare l'equazione del processo, la legge del quale è, fino ad ora, sconosciuta. Per lo scopo però che ci interessa si possono considerare le differenti velocità intorno ad uno stesso punto della reazione, quando cioè la quantità di jodio formatasi è la stessa.

L'equazione differenziale della reazione non essendo rappresentata, come fu accennato, da

$$\frac{dx}{dt} = C\,(A-x)^2$$

sarà in generale della forma

$$\frac{dx}{dt} = C\,f(x)$$

il cui integrale dà

$$Ct = \varphi(x)$$

Se per conseguenza in una serie di esperienze fatte con diffe-

renti quantità di uno stesso acido minerale, e per le quali vale rispettivamente una serie di equazioni

$$C_1 t = \varphi(x)$$
$$C_2 t = \varphi(x)$$
$$C_3 t = \varphi(x),$$
....

si dà ad x uno stesso valore, si avrà per $\varphi(x)$ un valore costante e si avranno per t rispettivamente determinati valori t_1 t_2 t_3.......; ne segue per questo caso

$$C_1 t_1 = C_2 t_2 = C_3 t_3 = \ldots\ldots$$

cioè:

$$C_1 : C_2 : C_3 : \ldots = \frac{1}{t_1} : \frac{1}{t_2} : \frac{1}{t_3} : \ldots$$

Per conseguenza i valori reciproci dei tempi necessarii alla separazione di una determinata quantità di jodio stanno fra loro come le velocità delle reazioni rispettive. Per questo si intende però implicitamente che durante tutto il corso dei differenti processi considerati la reazione sia influenzata allo stesso modo dalle azioni secondarie; solo in questo caso i differenti valori di C sono fra loro comparabili ed indicano realmente le velocità delle differenti reazioni.

Che questa condizione sia soddisfatta e fino a quale misura, si può provarlo attribuendo ad x valori differenti. In questo caso dovranno i differenti valori di C che si ottengono essere fra loro rispettivamente proporzionali.

Nel seguente quadro si trovano: nella prima colonna le differenti quantità di acido cloridrico adoperate; sotto T_5, T_4 e T_3 i tempi (1), espressi in minuti, necessari alla separazione rispettivamente di quantità di jodio corrispondenti a 5, 4 e 3 cc. di una soluzione $\frac{1}{100}$ normale di iposolfito di soda; sotto C_5, C_4 e C_3 i valori reciproci, moltiplicati per 1000, di questi tempi; nelle tre

(1) Calcolati per interpolazione.

successive colonne si trovano i quozienti di queste costanti per le rispettive quantità di acido cloridrico adoperate ; nella undecima colonna si trovano le accelerazioni relative al punto x = 500, espresse, secondo l'Ostwald, dalla differenza fra il valore della costante C_5 nel caso in cui sia stato aggiunto l'acido minerale, ed il valore 5, 37 della costante stessa nel caso nel quale non sia stato aggiunto. Finalmente nell' ultima colonna si trovano i quozienti di queste accelerazioni per le quantità di acido cloridrico rispettivamente adoperate.

HCl	T_5	T_4	T_3	C_5	C_4	C_3	$\frac{C_5}{HCl}$	$\frac{C_4}{HCl}$	$\frac{C_3}{HCl}$	Accel.	$\frac{Accel.}{HCl}$
0, 0	186, 0	103, 5	52, 0	5,37	9,66	19, 2	—	—	—	0,00	—
0, 2	123, 6	63, 5	24, 9	8,09	15, 7	28, 6	40, 4	78, 7	143	2,71	13, 5
0, 4	90, 0	48, 7	27, 0	11,11	20, 5	37, 0	27, 7	51, 3	92, 4	5,74	14, 3
0, 6	61, 5	37, 6	21, 2	16, 2	26, 6	47, 2	27, 1	44, 2	78, 5	10, 8	18, 0
0, 8	50, 0	27, 7	15, 7	20, 0	36, 1	63, 6	25, 0	45, 0	79, 4	14, 6	18, 2
1, 0	39, 0	23, 8	13, 3	25, 7	41, 9	75, 1	25, 7	41, 9	75, 1	20, 2	20, 2
1, 2	32, 2	20, 1	11, 7	31, 0	49, 7	85, 4	25, 9	41, 4	71, 2	25, 6	21, 3
1, 4	27, 0	16, 2	9, 3	37, 0	61, 6	107, 4	26, 4	44, 0	76, 0	31, 6	22, 6
1, 6	22, 5	13, 8	7. 5	44, 4	72, 2	133	27, 8	45, 1	83, 2	39, 1	24, 4
1, 8	20, 5	12, 2	6, 8	48, 8	81, 9	147	27, 1	45, 5	81. 6	43, 4	24, 1
2, 0	17, 6	10, 9	6, 2	56, 8	91, 7	161	28, 4	45. 8	80, 5	51, 4	25, 7
2, 5	13, 3	8, 2	4, 7	75, 1	121, 8	212	30, 0	48, 7	84, 9	69, 7	27, 8
3, 0	10, 3	6, 2	3, 7	97, 0	161	270	32, 3	53, 7	90, 0	91, 7	30, 5
3, 5	8, 2	4, 9	2, 9	122, 0	204	344	34. 8	57, 2	98, 4	116	33, 3
4, 0	6, 7	3, 8	2, 2	149	263	454	37, 2	65, 6	113	144	35, 9

Da questo quadro risulta che la velocità della reazione fra gli

acidi bromico e jodidrico, sebbene venga notevolmente aumentata dalla presenza dell'acido cloridrico aggiunto, non si conserva però proporzionale alla quantità di questo. I quozienti delle costanti C_4 e C_3 per le quantità di acido cloridrico adoperate vanno dapprima diminuendo, raggiungono un minimo colla quantità di acido cloridrico eguale a 1,2 HCl per risalire poi gradatamente coll' aumentare della quantità di acido adoperato (1).

Io ho fatto molti tentativi allo scopo di dare ragione di questo comportamento, e nella speranza di dedurre sopra basi teoriche una formola quale espressione della legge relativa, ma non vi sono riuscito. Mi riserbo pertanto di ritornare sopra questo argomento e di accumulare nuovo materiale sperimentale, studiando principalmente l' influenza degli acidi sopra altri processi di ossidazione, ed in modo particolare di quelli ove la sostanza ossidata è l'acido jodidrico. Per ora voglio solamente far notare come l'acido nitrico presenti lo stesso fenomeno dell'acido cloridrico, anzi come gli sia perfettamente equivalente. Per dimostrarlo basta osservare la serie di determinazioni che io ho fatto coll' acido nitrico: *le quantità di jodio formatesi dopo tempi eguali in presenza di quantità equivalenti dei due acidi, sono, entro i limiti degli errori di esservazione, eguali.* Equivalenti all' acido nitrico ed all' acido cloridrico sono pure le mescolanze fatte dei due acidi in qualunque proporzione, cosichè, indipendentemente dalla natura del radicale elettronegativo, si può dire che la velocità della reazione dipende unicamente dalle quantità di idrogeno elettroliticamente dissociato senza esservi però proporzionale. Coll' acido solforico i rapporti sono naturalmente più complicati per la incompleta dis-

(1) I valori dedotti dalle costanti C_5 non hanno tutti un significato fisico paragonabile a quello che hanno i valori dedotti dalle oostanti C_4 e C_3, giacchè per i primi termini, i quali si riferiscono a piccole quantità di acido, non è sufficientemente soddisfatta la condizione di proporzionalità della quale è stata fatta parola. Anzichè ammettere una differenza nella influenza delle azioni secondarie in vicinanza del punto $x = 5$, è presumibile invece ammettere un errore di determinazione causato da una perdita di jodio, avvenuta per la diffusione dei vapori dell'alogeno nello spazio vuoto della bottiglia. Infatti l'errore scompare nelle determinazioni fatte con maggior quantità di acido cloridrico dove la reazione procede abbastauza celeremente perchè l' jodio non abbia il tempo di diffondersi.

sociazione di questo acido, ed è così che mentre per esempio, come risulta dal quadro precedente, i rapporti fra la cosidetta accelerazione e la quantità rispettiva di acido cloridrico (o nitrico) vanno rapidamente aumentando coll'aumentare della quantità dell' acido, i rapporti fra l' accelerazione e la rispettiva quantità di acido solforico vanno aumentando meno rapidamente, come si rileva dal quadro seguente dove nella prima colonna si trovano le quantità di acido solforico espresse come al solito dal numero di equivalenti adoperati ; nella seconda colonna si trovano i tempi rispettivamente necessarii per la separazione di una quantità di jodio corrispondente a 5 cc. di una soluzione $\frac{1}{100}$ normale di iposolfito; nella terza colonna i valori reciproci C di questi tempi, moltiplicati per 1000; nella quarta i quozienti dei valori C per le rispettive quantità di acido solforico; nella quinta colonna si trovano le accelerazioni, e finalmente nella sesta i quozienti di queste accelerazioni per le quantità di acido rispettive.

$\frac{1}{2}H\ SO_4$	T	C	$\frac{C}{\frac{1}{2}H_2SO_4}$	Acceler.	$\frac{Accel.}{\frac{1}{2}H_2SO_4}$
0, 5	82, 9	12, 0	24, 0	6, 7	13, 3
1, 0	51, 0	19, 6	19, 6	14, 2	14, 2
1, 5	35, 5	28, 2	18, 8	22, 8	15, 2
2, 0	27, 0	37, 0	18, 5	31, 6	15, 8
2, 5	22, 2	45, 0	18, 0	39. 7	15, 8
3, 0	17, 3	57, 8	19, 2	52, 4	17, 4
4, 0	12, 4	80, 6	20, 1	75, 3	18, 8
5, 0	9, 5	105, 2	21, 0	99, 9	19, 9

Osservando inoltre la quarta colonna di questo quadro si nota come i rapporti dei valori di C per le rispettive quantità di acido

solforico, vanno dapprima diminuendo per raggiungere un minimo colla quantità di acido eguale a 2,5 $\frac{H_2SO_4}{2}$, e risalire poi di nuovo col crescere della quantità dell'acido solforico adoperato.

È notevole per ultimo la potenza acceleratrice dell' acido bromico, la quale è quasi sestupla di quella degli acidi nitrico e cloridrico. Questo fatto si spiega osservando che il radicale elettronegativo dell' acido bromico, come quello che prende parte alla reazione, va ad aumentare la massa attiva dell' elemento ossidante.

Determinazione quantitativa dell'acido formico in presenza di acido acetico e butirrico.

Nota di A. SCALA.

La determinazione quantitativa dell'acido formico fu tentata da Portes e Ruyssen (1), approfittando della proprietà che ha questo acido di ridurre il cloruro mercurico in cloruro mercuroso. Eglino adoperavano 25 cc. di una soluzione al 10 % del miscuglio da analizzare ed aggiungevano ad essi 200 cc. di una soluzione contenente 45 gr. di sublimato in mille cc. di acqua, e 5 gr. di acetato di soda. Scaldavano un' ora a bagnomaria e determinavano poi, con soluzione titolata di joduro di potassio, il sublimato rimasto inalterato. I risultati delle loro esperienze non furono troppo soddisfacenti, perchè le quantità d'acido formico trovate erano molto inferiori a quelle calcolate, di una quantità però quasi sempre costante; onde gli autori, per compensare l' errore, proposero l' aggiunta di un quarto al valore trovato.

Occupandomi io delle falsificazioni dei Rhum ho dovuto cercare un metodo, per la determinazione di tale acido, che fosse spedito e valido anche in presenza di acido acetico e butirrico. Mi sono

(1) Compt. rend., tom. LXXXII, p. 1504.

servito perciò della stessa proprietà dell'acido formico, della quale approfittarono gli autori sopra notati, con la differenza però che invece del sublimato rimasto inalterato, tenni conto del calomelano che si precipitava. In questo modo all'analisi volumetrica si sostituiva l'analisi per pesata, acquistando in esattezza e precisione.

Il metodo da me adoperato consiste nel pesare una quantità di liquido contenente il formiato, versarlo con tutte le cautele in un bicchiere a precipitato, aggiungere un eccesso di soluzione satura di sublimato e scaldare due ore a bagnomaria. Il bicchiere deve coprirsi con un vetro da orologio grande per evitare che qualche proiezione di calomelano, causata dallo sprigionarsi dell'acido carbonico, possa uscire e produrre una perdita e per evitare che dall'esterno possa penetrarvi qualche cosa che produca un aumento. Si raccoglie tutto il calomelano precipitato su di un filtro di carta Berzelius seccato e pesato antecedentemente, si lava con acqua a 60° circa, finchè essa non dia più precipitato con nitrato d'argento, si secca a 100° e si pesa.

Nel caso che il liquido da sperimentare contenga acido formico, acido acetico ed acido butirrico liberi, è necessario prima di scaldare con sublimato, di neutralizzare con potassa per evitare che l'acido formico si possa volatilizzare e sfuggire così all'azione del sublimato. Ed il metodo in questo caso non soffre alterazione di sorta, poichè, l'acido acetico e l'acido butirrico non riducendo il sublimato, la reazione procede con la stessa regolarità come se l'acido formico fosse solo.

Le prove analitiche del metodo furono fatte con acido formico cristallizzabile proveniente dalla casa Kahlbaum di Berlino ed i risultati furono calcolati colla formula seguente che dà conto completamente della reazione:

$$H.COOH + 2HgCl^2 = CO^2 + 2HCl + 2HgCl$$

Ecco i risultati:

Quantità di acido formico impiegato	Calomelano		Acido formico trovato riferito a 100	Differenza	ANNOTAZIONI
	Calcolato	Trovato			
0, 0456	0, 4669	0, 4634	99, 35	— 0, 65	Assenza di acido acetico e butirrico.
0, 0370	0, 3788	0, 3764	99, 47	— 0, 53	Presenza di acido acetico e butirrico.
0, 0361	0, 3696	0, 3649	98, 61	— 1, 39	" "
0, 0662	0, 6778	0, 6754	99, 63	— 0, 37	" "
0, 0597	0, 6112	0, 6040	98, 79	— 1, 21	" "
0, 0779	0, 7976	0, 7956	99, 74	— 0, 26	" "
0, 1758	1, 8000	1, 7879	99, 32	— 0, 68	" "

Questi dati numerici non lasciano dubbio sulla bontà del metodo e sulla preferenza che ad esso debba darsi su quello di Portes e Ruyssen, poichè in sette analisi due volte soltanto le differenze in meno hanno superato l'uno per cento, mentre in tutte le altre la massima differenza oltrepassa di poco il mezzo per cento. Il metodo inoltre è raccomandabile per la sua sensibilità, perchè con esso si possono determinare quantità piccolissime di acido formico, essendo sempre il calomelano che si precipita superiore di dieci volte circa della quantità dell' acido che si vuole determinare. Così un milligramma di acido formico dà un centigramma di calomelano, un decimo di milligramma di acido, un milligramma di calomelano, quantità che si può pesare sempre con grande esattezza.

Sull'acido ortonitrofenilcinnamico e sull'idrofenilcarbostirile.

di A. OGLIALORO ed E. ROSINI.

Questi nuovi composti, corrispondenti all' acido ortonitrocinnamico ed al carbostirile, vennero da noi preparati facendo agire l'ortonitrobenzaldeide sul fenilacetato sodico, e riducendo con l'amalgama di sodio il nuovo acido ortonitrofenilcinnamico che ne risultò.

Come in altre sintesi simili, quantità equimolecolari di fenilacetato sodico polverato e disseccato a 120° e di ortonitrobenzaldeide furono scaldate attorno a 160°, in apparecchio a ricadere, per sei ore a bagno di olio, con una quantità di anidride acetica corrispondente a quattro volte il peso dell'aldeide impiegata. Il prodotto della reazione, dopo che si fu raffreddato, aveva l'aspetto di una massa solida bruna, la quale fu fatta bollire con acqua, lasciata raffreddare, filtrata, e la parte solida rimasta indisciolta e raccolta su filtro scaldata con un eccesso di soluzione di carbonato sodico. Il liquido alcalino così ottenuto, nuovamente filtrato, venne trattato cinque volte con etere e poi acidificato con acido cloridrico, che lasciò depositare una sostanza spugnosa giallo-rossiccia. Questa sostanza, dopo averla raccolta e ben lavata, fu fatta bollire parecchie volte prima con acqua sola, poi con acqua successivamente sempre più alcoolizzata, e finalmente con solo alcool, che finì per scioglierla tutta, filtrando ciascuna volta a caldo, e raccogliendo separatamente le varie soluzioni. Dalle stesse, per raffreddamento, si ottennero varii depositi, i quali, meno l' ultimo ottenuto dalla soluzione alcoolica, si fusero male e lasciarono scorgere che erano delle mescolanze.

La porzione di sostanza ottenuta dalla soluzione alcoolica, e che fu trovato essere fusibile a 194-196°, venne trasformata in sale baritico, scaldandola con idrato baritico ed eliminando l' eccesso di quest'ultimo per mezzo dell'anidride carbonica. La soluzione, filtrata ed evaporata a b. m., lasciò depositare degli aghetti setacei di colore giallo pagliarino aggruppati a rosetta.

Le determinazioni quantitative di questo sale, dopo averlo lasciato due giorni all'aria, hanno dato i seguenti risultati:

I. gr. 1,6105 di sale scaldati in corrente di aria secca fino a 125° hanno perduto di peso gr. 0,1855;

II. gr. 1,7345 scaldati fino a 130° diminuirono di peso gr. 0,1990;

III. gr. 0,3230 dello stesso sale idrato fornirono gr. 0,0990 di solfato baritico;

IV. gr. 0,2990 di sale disseccato a 125° diedero gr. 0,1020 di solfato;

V. gr. 0,3435 di sale scaldato a 130° hanno dato gr. 0,1175 di $BaSO_4$.

E calcolando per cento:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acqua di cristallizzazione	11,51;	11,47	—	—	—
Bario nel sale idrato	—	—	18,02	—	—
„ „ „ anidro	—	—	—	20,05;	20,11

La teoria per l' ortonitrofenilcinnamato baritico $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba$ vuole:

Per il sale con 4 Aq.	H_2O = 9,66	Ba=18,38 %
„ „ „ 4 1/2 Aq.	„ =10,74	„ =18,16
„ „ „ 5 Aq.	„ =11,79	„ =17,98

Per il sale anidro Ba = 20,35 %.

La porzione di sostanza ottenuta dall' ultimo trattamento con acqua ed alcool (volumi eguali) fondeva a 185-188°. Anch' essa venne trasformata, in modo simile alla precedente, in sale di bario, il quale però, ottenuto per concentrazione della sua soluzione, si depositò in cristalli aghiformi, di aspetto vetroso e di color giallo cedrino. Dopo averlo lasciato due giorni all' aria tra carta, ne fu fatta l'analisi.

I. gr. 0,7425 di sale scaldato in corrente di aria secca a 125° hanno perduto di peso gr. 0,1335;

II. gr. 0,5615 di un' altra porzione di sale diminuirono di peso gr. 0,097;

III. gr. 0,2195 di sale idrato fornirono gr. 0,064 di $BaSO_4$;

IV. gr. 0,2550 di sale secco diedero gr. 0,0895 di solfato.

E perciò per cento:

	I.	II.	III.	IV.
Acqua di cristallizzazione	17,97 ;	17,27		
Bario nel sale idrato	—	—	17,14	
" " " secco	—	—	—	20,63

Questi risultati indurrebbero ad ammettere l'esistenza di un idrato con otto molecole di acqua, per il quale si calcola:

Acqua = 17,63 Bario = 16,77.

Un sale con sette molecole di acqua vorrebbe:

Acqua = 15,77 Bario = 17,14.

Ma è probabile che il sale non sia stato completamente puro.

Di tutto ciò che restava dei due sali di bario più sopra menzionati ne furono fatte due soluzioni distinte, dalle quali si precipitò l'acido trattandole con acido cloridrico. Le due porzioni di acido grezzo così ottenute, dopo lavate e seccate tra carta e poi all'aria, si comportarono egualmente all'azione del calore: infatti cominciarono a rammollirsi a 192° ed erano completamente fuse a 196°. Cristallizzandole, frazionando, dall'acqua ed alcool a volumi eguali, si ottennero varie porzioni, che avevano lo stesso aspetto e punto di fusione.

L'acido ortonitrofenilcinnamico, ottenuto per raffreddamento della sua soluzione idro-alcoolica, si presenta in piccoli cristalli prismatici di colore giallo pagliarino, fusibili a 195-196° (non corretto). E poco solubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo; ma si scioglie molto nell'alcool, specialmente bollente. Si scioglie anche nell'etere e nella benzina; nel cloroformio è poco solubile a freddo e molto a caldo.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,2630 di acido diedero gr. 0,644 di CO_2 e gr. 0,1070 di acqua;

II. gr. 0,2155 di sostanza fornirono gr. 0,5295 di CO_2 e gr. 0,087 di H_2O;

III. gr. 0,2160 di sostanza dettero cc. 9,5 di azoto a 12°,5 e 755 mm. corrispondenti a cc. 8,89 a 0° e 760 mm.

E calcolando per cento:

	I.	II.	III.
Carbonio	66,78	67,00	—
Idrogeno	4,52	4,48	—
Azoto	—	—	5,16

La teoria per l'acido $C_{15}H_{11}NO_4$ vuole:

Carbonio	66,91 %
Idrogeno	4,08 „
Azoto	5,20 „

Tutte le altre porzioni di acido, ottenute per trattamento dell'acido grezzo con acqua bollente o con acqua alcoolizzata, e che, come si disse, si fondevano male, vennero riunite e trasformate egualmente in sale di bario. Dalla soluzione del sale, lasciata raffreddare, si separarono dei mammelloni opachi di colore giallo di solfo. Analizzando questo sale, dopo averlo lasciato tra carta per due giorni, si sono avuti i seguenti risultati:
I. gr. 0,4575 di sale scaldati a 120° diminuirono di peso gr. 0,0570;
II. gr. 0,2110 pi sale idrato diedero gr. 0,085 di $BaSO_4$;
III. gr. 0,4005 di sale secco fornirono gr. 0,1805 di $BaSO_4$.

E per cento:

Açqua di cristallizzazione	12,45
Bario nel sale idrato	23,68
„ „ „ anidro	26,49.

Queste cifre si accordano con quelle volute dal calcolo per il sale di bario dell'acido ortonitrocinnamico $(C_9H_6NO_4)_2Ba \cdot 4H_2O$, il quale richiede:

Acqua	11,80
Bario nel sale idrato	23,10
„ „ „ anidro	26,29.

Assieme all'acido ortonitrofenilcinnamico si è dunque formato anche un poco di acido ortonitrocinnamico; ma con molta proba-

bilità la formazione di quest' ultimo ha potuto essere dovuta allo presenza di un poco di acetato nell' alfatoluato sodico, che non era forse purissimo. Dobbiamo però aggiungere che nelle esperienze istituite da uno di noi assieme a M. Bakunin con le altre isomere aldeidi nitrobenzoiche meta e para, esperienze che saranno pubblicate tra breve, mentre fin'ora dal prodotto della reazione della paranitrobenzaldeide non si è riusciti a separare dell' acido paranitrocinnamico, nella reazione invece dell'aldeide metanitrobenzoica sembra che siasi formato anche un poco di acido metanitrocinnamico, quantunque il fenilacetato impiegato in queste altre ricerche sia stato di unica preparazione, nè apparentemente diverse le condizioni dell'esperimento. Che nel nostro caso siasi formato anche dell'acido ortonitrocinnamico, oltre alle analisi del sale baritico precedente, ci è stato confermato dal fatto che dallo stesso sale abbiamo potuto ottenere un acido fusibile a 239°.

Oltre le sostanze sopra descritte, tra i prodotti della reazione abbiamo trovato una sostanza (certo impura) fusibile al di sotto di 150°, e sulla quale speriamo ritornare in una prossima pubblicazione.

L'acido ortonitrofenilcinnamico venne ridotto con amalgama di sodio. L'esperienza fu fatta sciogliendo l' acido in una mescolanza di acqua ed alcool mantenuta attorno a 50° ed aggiungendovi a piccole porzioni dell'amalgama di sodio al 3 °/₀ in quantità quasi doppia di quella voluta dal calcolo. Tolto il mercurio e distillato l'alcool, si separarono dei cristalli aghiformi, che in gran parte si ridisciolsero portando il liquido all'ebollizione dopo avervi aggiunto altra acqua. Acidificando con acido cloridrico si separò una sostanza giallo-rossiccia di aspettto cristallino, la quale venne raccolta sopra un filtro, lavata e disseccata tra carta. Questa sostanza venne frazionata facendola bollire prima con acqua, poi con acqua ed alcool (4 ad 1 e 1 ad 1 in volume) e poi con alcool solo. Le porzioni ottenute dalle soluzioni acquose od alcooliche erano in poca quantità e si fondevano male, sotto 160° le prime, sopra 250° le seconde, ed ancora non le abbiamo più esaminate ; invece le porzioni intermedie, ottenute dalla mescolanza di acqua ed alcool, si fondevano a 173-174°, rammollendosi qualche grado prima,

erano di aspetto cristallino, ed all'analisi hanno dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,2085 di sostanza fornirono gr. 0,6150 di anidride carbonica e gr. 0,1260 di acqua;

II. gr. 0,2285 di sostanza diedero gr. 0,6775 di CO_2 e gr. 0,1335 di H_2O;

III. gr. 0,2315 di sostanza diedero cc. 11,6 di azoto misurato a 11,°8 e 758 mm. di pressione.

Donde, calcolando in cento parti, si ha:

	I.	II.	III.
Carbonio	80,44	80,86	—
Idrogeno	6,71	6,49	—
Azoto	—	—	5,93.

I quali risultati ci dimostrarono che la sostanza formatasi era l'idrofenilcarbostirile $C_{15}H_{13}NO$, per il quale si calcola:

Carbonio	80,71 °/o
Idrogeno	5,83 „
Azoto	6,27 „.

L'idrofenilcarbostirile è molto solubile nell'alcool, specialmente bollente; è solubile pure nel cloroformio e nella benzina, ma si scioglie poco nell'etere e meno ancora nell'etere di petrolio. Cristallizzato dall'acqua ed alcool a volumi eguali si ottiene in aghi giallognoli di splendore setaceo.

La formazione dell'idrofenilcarbostirile si spiega assai facilmente. È noto infatti che per riduzione, in condizioni speciali, dell'acido ortonitrocinnamico si ottiene l'idrocarbostirile fusibile a 160° (1); nelle nostre ricerche in modo simile si è avuto:

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=}C{-}C_6H_5\\ \quad\quad\; COOH\end{cases}(NO_2) + 8H = 3H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH_2{-}CH{-}C_6H_5\\ NH{-}CO\end{cases}$$

(1) P. Friedländer e A. Weinberg, Berich. 1882, p. 1421.

Allo scopo di assicurarsi che la sostanza da noi ottenuta era veramente l' idrofenilcarbostirile l' abbiamo fusa con potassa. In modo analogo a ciò che avviene con il carbostirile, il quale dà indolo, noi avremmo dovuto ottenere l'idrofenilindolo

CH_2

$CH—C_6H_5$

NH

composto già ottenuto dal Pictet (1), ristudiato da E. Fischer e T. Schmitt (2) e fusibile a 46°, ma con nostro rincrescimento non siamo riusciti a separarne dal prodotto della reazione, assai probabilmente perchè non avevamo a nostra disposizione che una piccola quantità di sostanza. Noi ci proponiamo di rifare la prova ben presto, appena potremo disporre di altro materiale, già in corso di preparazione, e ne comunicheremo i risultati, assieme alle altre ricerche da noi cominciate a fine di ottenere altri derivati dal nuovo acido ortonitrofenilcinnamico.

Istituto chimico della R. Università di Napoli, 1890.

Un'altra sintesi delle asparagine;

Nota di A. PIUTTI.

Nella mia Nota sopra *Una nuova specie di Asparagina* (3) ho annunziato che sciogliendo nell' acqua uguali molecole delle due

(1) Berichte, T. XIX, p. 1065.
(2) id , T. XXI, p. 1075.
(3) Gazz. Chim. Ital.. XVI, pag. 379.

β-asparagine rotatorie non pervenni all' asparagina inattiva corrispondente, poichè , concentrando la soluzione , si depongono col raffreddamento e col riposo cristalli isolati destrorsi e sinistrorsi oppure geminati di complemento delle due specie.

Essendo l'esistenza di un' asparagina inattiva, scindibile, di un certo interesse per l' attuale dottrina delle isomerie nello spazio , non ho voluto abbandonare la questione e continuai a ricercare, in isvariate condizioni di solventi e di temperatura, se avveniva lo accoppiamento delle due specie. Solo in qualche caso ottenni cristalli apparentemente mancanti delle facce emiedriche, ma insipidi o dolci, sinistrogiri o destrogiri, a seconda che appartenevano all'una o all'altra asparagina.

Riusciti vani questi tentativi, ho voluto provare se con un metodo diverso da quello con cui sin qui ottenni le asparagine (amidazione dell' aspartato monoetilico inattivo, naturale o sintetico) si potesse giungere all'asparagina inattiva cercata.

Le prove fatte mi condussero invece al risultato inatteso di ottenere da un *unico* composto originale inattivo contemporaneamente *tre asparagine*, cioè, le due rotatorie identiche colle naturali e l'α-asparagina inattiva chimicamente con esse isomerica.

Comunico ora brevemente il metodo seguito riservandomi in un lavoro più dettagliato di fornire i documenti analitici e le determinazioni crioscopiche eseguite.

In un lavoro precedente (1) ho descritto l'etere γ-ossimmidosuccinico di cui ho indicato le proprietà, la preparazione e la probabile costituzione. Ora se il sale di argento di questo etere:

$$\begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ CH \diagdown \\ | \quad \rangle NOH \\ CH \diagup \\ | \\ COO\,Ag \end{array}$$

si riscalda a bagno-maria con una soluzione eterea di joduro etilico e se, separato colla filtrazione il joduro d'argento formatosi ,

(1) Gazz. Chim. Ital. XVIII, 457.

si svapora il solvente e l'eccesso di joduro di etile dai 60° ai 70°, si ottiene un olio neutro, leggermente colorato in giallo, distillabile nel vuoto con parziale scomposizione e che corrisponde all'ossimidosuccinato dietilico meno una molecola d'acqua, cioè al ***nitrilosuccinato dietilico*** :

$$\begin{array}{l} COO^2H \\ | \\ C \diagdown\!\!\diagdown \\ | \quad\; N \\ CH \diagup \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

Questo etere, dibattuto con ammoniaca acquosa concentrata, fornisce il *nitrilosuccinammato etilico*, per cui è probabile una delle formole seguenti :

$$\begin{array}{lcl} \text{I.} & \qquad & \text{II.} \\ CONH^2 & & CONH^2 \\ | & & | \\ C \diagdown\!\!\diagdown & & C \diagdown\!\!\diagdown \\ | \quad\; N & & | \quad\; N \\ CH \diagup & & CH \diagup \\ | & & | \\ COOC^2H^5 & & OCOC^2H^5. \end{array}$$

Questa sostanza cristallizza dall' alcool o dall' acido acetico in tavole splendenti appartenenti al sistema rombico (E. Scacchi), fusibili dai 166° ai 67°, dà con bromo in soluzione acetica il derivato $C^6H^7N^2O^3Br$ triclino, fusibile verso 140° con scomposizione, ed esaminata in soluzione alcoolica con un saccarimetro Soleil, dovuto alla cortesia del collega E. Villari, si dimostrò otticamente nattiva.

Ora se questa ammide si riduce in soluzione acetica o alcoolico-acetica con amalgama di sodio (5 °/₀ Na), avendo cura che il liquido resti sempre leggermente acido, e se, separato colla cristallizzazione la maggior parte dell' acetato sodico formatosi, si lasciano le acque madri, possibilmente neutre, per molto tempo in riposo insieme ad acetato di rame, si ottiene un deposito cristallino piuttosto abbondante formato dai sali ramici insolubili delle *tre aspa-*

ragine che, decomposti coll'idrogeno solforato, forniscono le asparagine libere allo stato di perfetta purezza dopo precipitazione della soluzione acquosa concentrata con alcool e successive cristallizzazioni dall'acqua.

La loro completa separazione non offre difficoltà se, lasciata per qualche tempo la mescolanza nel vuoto secco, si separa con un fine setaccio l'α-asparagina ridotta in polvere per la perdita della sua acqua di cristallizzazione, dai cristalli delle β-asparagine rotatorie, a loro volta riconoscibili e separabili per il loro sapore o per la diversa emiedria.

Tutte e tre queste asparagine vennero con grande cura studiate dal Prof. E. Scacchi, che trovò la inattiva cristallograficamente identica all'α-asparagina inattiva già studiata dal Dott. Brugnatelli (1) e da me ottenuta nell'amidazione dell'α-asparato monoetilico inattivo fusibile ai 165^0 e proveniente dalla riduzione dell'ossima dell'ossalacetato dietilico o dall'etere ossimmidosuccinico fusibile ai 110^0.

Riguardo alle asparagine rotatorie ecco quanto egli mi riferisce: " I cristalli esaminati sono una mescolanza di *levoasparagina*, *destroasparagina* e *geminati di complemento* delle due specie. Quelli di levoasparagina si distinguono per la loro piccolezza, trasparenza e nitidezza delle facce. I valori angolari misurati concordano perfettamente con quelli già dati per le asparagine. "

La costituzione del *nitrilosuccinammato etilico* come derivato di un nucleo:

$$\begin{matrix} CH \diagdown \\ | \quad\quad N \\ CH_2 \diagup \end{matrix} \qquad \text{(Etazol)}$$

trova conferma, oltrechè nel derivato monobromurato, anche in quella di molti altri composti che sin qui ho preparato (2), e nello

(1) R. Acc. Lincei. Serie IV, Vol. V, p. 630.

(2) I derivati della serie sin qui preparati e analizzati sono i seguenti:

γ-Nitrilosuccinato	monoetilico	f. 54,^{0}6-54^0,8
"	di etile e argento	—
"	di etile e anilina	—
"	di etile e fenilidrazina	f. verso 100^0 scomp.

stesso tempo spiega la formazione *contemporanea delle tre asparagine* per la possibilità in cui si trova l'azoto, legato con due atomi di carbonio prossimi, di ruotare nell' idrogenazione verso l' uno o l'altro di essi dando origine alle due asparagine :

di cui la la II, chimicamente identica alle naturali si scinde, durante la reazione stessa, nelle due rotatorie.

Colla produzione sintetica delle asparagine otticamente attive mediante l' idrogenazione di un composto amidato inattivo resta anche dimostrato che la formazione delle asparagine rotatorie è indipendente dal processo di sintesi seguito per ottenerle, e che probabilmente la instabilità dell' asparagina inattiva dipende da ragioni di ordine fisico.

La scissione dell'α-asparagina inattiva nelle due asparagine rotatorie corrispondenti acquista perciò ora maggior interesse e nutro fiducia di aver in seguito i mezzi per poterla tentare.

Napoli, R. Università, 1890.

Bromonitrilosuccinato monoetilico	f. 86°
" argentico	—
Nitrilosuccinato metiletilico	f. 75°-76°
" dietilico	boll. 154° a 40mm
Bromonitrilosuccinato metiletilico	
" dietilico	f. 45,°5
Acido nitrilosuccinammico	
Nitrilosuccinammato ammonico	scomp. 190°-191
" argentico	—
" metilico	f. 169°-170°
" etilico	f. 166°-167°
Bromonitrilosuccinammato metilico	f. 157°-158° scomp.
" etilico	f. 140°-141° scomp.

Ricerche preliminari sopra una nuova classe di acridine.

Sulla ms-fenilcarbazocridina;

pel Dottor DECIO BIZZARRI.

La correlazione di struttura che intercede tra il carbazolo e la difenilammina, e, sotto un certo punto di vista, tra carbazolo e pirrolo (1), mi ha impegnato a studiare la condensazione di questo composto difenilenico con gli acidi organici monobasici mediante il cloruro di zinco.

Mi limito per il momento a dar notizia dei risultati ottenuti con l'acido benzoico.

La reazionabilità del carbazolo, comparata a quella della difenilammina, rispetto all' acido benzoico, è molto più grande; i prodotti accessori, specialmente resinosi, sono più abbondanti, e, siccome la reazione non puo essere reversibile, la debole quantità di carbazolo inattaccato, rispetto alla durata dell'azione chimica, fa ritenere che sia maggiore anche la velocità della reazione stessa.

Grammi 20 di carbazolo purificato, mescolati intimamente con gr. 15 di acido benzoico e gr. 45 di cloruro di zinco fuso, furono scaldati a bagno di olio per cinque ore consecutive a $+120^\circ$-130°. La massa raffreddata, verde, granulosa, fu sciolta in alcool bollente e precipitato con ammoniaca concentrata il liquido caldo filtrato. La purificazione del prodotto si effettua sciogliendo la massa lavata ed asciutta in acido acetico glaciale freddo, e riprecipitando con ammoniaca. Dopo due precipitazioni, si termina di purificare con ripetute cristallizzazioni dall' alcool, e l' ajuto del carbone animale.

La materia ottenuta è in minute e leggerissime pagliette bianche splendenti.

gr. 0,2159 di sostanza essiccata a $+100^0$ fornirono gr. 0,7119 di CO_2 e gr. 0,0792 di H_2O;

(1) Vedi Hooker. Berichte XXI, 3299.

gr. 0,2622 fornirono gr. 0,8605 di CO_2 e gr. 0,1060 di H_2O;
gr. 0,2174 fornirono cc. 12,5 di N. a 15° e alla pressione di mm. 728,8.

I valori centesimali stanno in relazione con la formola $C_{19}H_{11}N$.

calcolato			trovato		
			I.	II.	III.
C_{19}	= 228	90,12	89,91	89,49	—
H_{11}	= 11	4,35	4,07	4,49	—
N	= 14	5,53	—	—	6,44

La formola $C_{19}H_{11}N$, identica a quella della pirenolina di Jahoda, corrisponde nel caso attuale a quella di una deidrofenilacridina. Si vedrà infatti che la materia ha con la fenilacridina lo stesso rapporto che il carbazolo ha con la difenilammina.

Proprietà della materia. — E in leggere e minute scagliette se perfettamente pura , altrimenti costituisce una polvere microcristallina più o meno gialla. Riscaldata , si contrae notevolmente alla temperatura di 130° , verso 150° si colora in verde , e a 186°,5 (temp. non corretta) si fonde in liquido di colore verde cupo. A temperatura più elevata si decompone con sviluppo di vapori bianchi di odore di penne bruciate, e produzione di un olio giallo-bruno.

È insolubile in acqua : si scioglie in alcool assoluto; a temper. media di + 9,10° C. 100 parti di alcool ne sciolgono 1,2. È solubile nel cloroformio, solfuro di carbonio, benzolo, etere, etilico ed acetico, alcool metilico ed acetone. Dal benzolo cristallizza in laminette rettangolari aggruppate. Dallo xilene si ottengono sferule isolate cristalline che al microscopio hanno una struttura fibroso-radiata affatto caratteristica. È insolubile nell' etere di petrolio.

Si scioglie in acido acetico producendo una magnifica colorazione verde-smeraldo, ancor visibile nel rapporto di gr. 0,002 per 100 di solvente. Con l'aumento di concentrazione aumenta l' intensità del colore. Quando il rapporto è di gr. 0,25 per 100 di acido, il liquido diviene dicroico, verde smeraldo per riflessione, rosso-granato per trasparenza, visibile meglio sopra un fondo illuminato.

Non si altera per ebollizione con liscivia alcalina. Scaldata in

tubicino con calce sodata si decompone in parte: parte traversa inalterata la calce.

È appena attaccata dal permanganato potassico in soluzione acquosa: più facilmente l'attacca in soluzione acetica.

Il cloruro di benzoile la scioglie: mantenuto per qualche ora a + 170°, non viene attaccata, solo si inverdisce per formazione di cloridrato.

Iodometilato della base. — $C_{19}H_{11}N \cdot CH_3I$

Scaldata in tubo chiuso a + 100° per 10 ore con eccesso di joduro di metile, non vi si combina. Scaldata invece per 5 o 6 ore a + 140° produce una massa giallo-bruna, dalla quale eliminato l'eccesso di joduro alcolico mediante corrente di aria fredda, e una resina bruna mediante l'etere, si ottengono laminette giallo-brune, solubili in alcool ed in acido acetico con colorazione giallo-rossastra. Dalle soluzioni l'acqua riprecipita la base sotto forme di emulsione. La potassa alcolica bollente decompone il prodotto in base libera, alcool metilico e joduro di potassio. Si sa che in queste condizioni l'iodometilato di fenilacridina produce una base quaternaria. Questo comportamento è piuttosto paragonabile a quello dell'jodo-etilato di dimetilanilina (1), e si spiega per la poca stabilità del prodotto di addizione. Scaldato blandamente, sviluppa joduro di metile e ridà la base libera.

Gr. 0,0457 di sostanza hanno dato gr. 0,0145 di jodio, mediante l'iposolfito di sodio.

Per la formola su indicata si calcola su 100 parti:

Jodio trovato	Jodio calcolato
31,73	32,151

Questo comportamento è proprio di una base terziaria. Ma riflettendo che la difenilammina è una base debole, e i sali delle acridine son poco stabili, e che il carbazolo agisce da corpo indifferente, è prevedibile quanto le sue proprietà basiche sieno deboli. Infatti i composti di addizione con gli acidi si dissociano non solo

(1) Berichte XIV, 620.

per l'azione dell'acqua, ma anche per quella dell' alcool. Possono sussistere solo in presenza di un eccesso di acido : questa circostanza impedisce di ottenerli allo stato di integrità e di analizzarli.

Composti di addizione con gli acidi.

Il *cloridrato* si ottiene dalla base , scaldata a b. m. con acido cloridrico concentrato.

È in pagliette verde-smeraldo , insolubili in acqua, solubili in acido acetico ed in alcool.

Con acqua fredda si dissociano parzialmente: con acqua bollente completamente. La dissociazione che avviene nei lavacri con acqua fredda, raggiunge un limite, dipendente probabilmente dalla temperatura.

gr. 1,895 di materia, spogliata completamente dell' acido cloridrico, con lavaggio con acqua a circa + 14° dettero gr. 0,059 di AgCl, da cui si calcola, (nella supposizione di una base monoacida) che rimase indecomposto, il 6,37 per °/₀ di cloridrato.

Si dissocia in soluzione alcolica, e non è stabile che in soluzione carica di gas cloridrico.

I tentativi per ottenere il *cloroplatinato* (soluzione alcoolica, eterea, acetica di $PtCl^4$ e di base, poi gas cloridrico secco etc.) ebbero risultato negativo. Evaporando il liquido a b. m. il platino vien ridotto.

Il *solfato* si ottiene dalla base bollita con acido solforico densità 1,29.

Masse lucenti di color verde malachite, solubili in acido acetico ed in alcool, insolubili in acqua.

L'acqua bollente lo dissocia a poco a poco. Si dissocia lentamente anche in soluzione alcolica, e non è stabile che aggiungendo al liquido dell'acido solforico. Dalla soluzione alcolica, l'acqua riprecipita la base.

Il *picrato* si ottiene dalla base trattata con soluzione alcolica di acido picrico.

Laminette verde erba, insolubili in acqua che le scompone, soubili in alcool nel quale si dissociano, e si rigenerano con l' aggiunta di soluzione alcoolica di acido picrico. L'acido cloridrico bollente le scompone, come pure la potassa acquosa e bollente.

Il *cromato* precipita aggiungendo soluzione acetica fredda di anidride cromica a soluzione acetica della base. Si lava il prodotto con acido acetico.

Pagliette del colore dell'allume di cromo, scomponibili dall' acqua, dall' alcool e dall' ammoniaca bollente. Calcinate, lasciano residuo bruno.

L'*jodidrato* si ottiene scaldando la base con soluzione acquosa di acido jodidrico.

Laminette verde-smeraldo, insolubili in acqua, solubili in verde nell'acido acetico e cloroformio. In soluzione alcolica si dissociano: l'acqua ne riprecipita la base. Il nitrato d'argento alcolico produce precipitato di joduro di argento.

Si vede che in questi sali la tensione di dissociazione è determinata dalle relative quantità di acido e di solvente.

La spiegazione più semplice per la formazione di questa base è rappresentata dalla equazione.

$$C_1 H_9N + C_7H_6O_2 = C_{19}H_{11}N + 2H_2O$$

Per la sua costituzione si hanno prove abbastanza convincenti nella analogia della formazione della fenilacridina, e nella struttura dei suoi generatori. Infatti la costituzione del carbazolo è oggi stabilita pel fatto della sintesi della tiodifenilammina di Bernthsen (1) e per la desolforazione della medesima effettuata da Goske (2). Il meccanismo della condensazione non può avvenire in modo diverso da quello della formazione della fenilacridina, cioè l'ossigeno del carbonile elimina i due atomi di idrogeno che trovansi rispettivamente in posizione orto con l' atomo di azoto nei

(1) Berichte XIX, 3255.
(2) Idem XX, 232.

due nuclei benzolici del carbazolo (1). Il collegamento che ne deriva può rappresentarsi col simbolo

e la base rappresenta così il derivato fenilico di un gruppo speciale di acridine, che può chiamarsi delle *carbazocridine.* Ma per stabilire definitivamente la connessione dell' atomo di azoto col carbonio collegato al fenile, è necessario di ammettere, come nel caso della fenilacridina, che la reazione avvenga identicamente in due fasi. Prove di ragionamento se ne hanno nel fatto che i due materiali concorrono alla formazione della base, perchè nè carbazolo nè acido benzoico separatamente, producono tale sostanza (2).

(1) Sebbene non possa essere escluso *a priori* che l' ossigeno del carbonile elimini due atomi di idrogeno in altre posizioni nei nuclei benzinici, tuttavia la prima è la ipotesi più attendibile. Stanley Kipping (Journal of the chemical Society. Gennajo 1888) osserva che fin ora non si conosce alcun composto nel quale due atomi di carbonio, occupanti la posizione *meta* o *para* di una catena chiusa, facciano parte al tempo stesso del nucleo coniugato. Ora se questa tendenza naturale degli atomi di carbonio si applica per estensione alle catene chiuse in genere, la spiegazione data diviene più ammissibile, e quasi necessaria, considerando il nucleo mediano della fenilacridina come una catena chiusa, rispettivamente ai due nuclei benzolici.

D'altronde la costituzione della acridina e derivati è oggidì stabilita per numerose altre vie; anzi la obiezione da Ladenburg fatta nel 1883 che cioè l'acridrina derivi dal fenantrene, e non dall' antracene, con la costituzione:

$$\begin{array}{ll} C_6H_4 - & CH \\ | & \| \\ C_6H_4 - & N \end{array}$$

, non ha oggi più fondamento, dacchè Pictet e Ankersmit ottennero una base di questa costituzione, la fenantridina (Berichte, XXII, 3339).

(2) Il cloruro di zinco agisce sul carbazolo soltanto sopra + 200° producendo un composto solubile in acido acetico bollente con elegante fluorescenze violacea.

La reazione avvenendo a temperatura relativamente bassa, senza sviluppo di prodotti gassosi rende più difficile la ipotesi di trasposizioni del radicale acido nella molecola del carbazolo. La prova di fatto si ottiene nella formazione della base dal benzoilcarbazolo

Benzoilcarbazolo (Difenilenbenzammide).

Di derivati del carbazolo per sostituzione di idrogeno con radicali di acidi organici, non si conosce finora che l'acetilcarbazolo ottenuto da Graebe e Glaser (1) e il suo derivato bromato di Ciamician e Silber (2).

Il cloruro di benzoile non agisce che lentamente scaldato a pressione ordinaria con carbazolo. Il metodo di Baumann, — oggi così generalizzato anche a corpi pochissimo solubili in acqua, e di svariata funzione chimica, — riuscì negativo.

Si ottiene il benzoilcarbazolo scaldando in tubi chiusi carbazolo con quattro volte il suo peso di anidride benzoica a + 240° C. per sette ore. I tubi si aprono senza tensione: il prodotto, di aspetto cereo, si lava a b. m. con soluzione diluita di soda, e con acqua, indi si cristallizza più volte il prodotto asciutto dall'alcool a 95° bollente.

Cristallizza in bei prismi aciculari, bianchi, aggruppati in struttura fibroso-radiata, che irradiano da un centro comune e in condizioni convenienti di lenta cristallizzazione possono raggiungere la lunghezza di 2 centrimetri. L'acido picrico in soluzione alcoolica lo colora semplicemente in giallo. È poco solubile nell'alcool freddo, un po' più nel bollente, solubile in benzolo, etere, cloroformio, solfuro di carbonio e nell'etere petrolico.

Fonde a + 95°,5 in liquido incoloro.

gr. 0,1748 dettero gr. 0,5415 di CO_2 e gr. 0,090 di H_2O;
gr. 0,1704 dettero gr. 0,5234 di CO_2 e gr. 0,0851 di H_2O;
gr. 0,2051 dettero cc. 10,4 di N. a + 16° C. e alla pressione di 741,2 mm.

(1) Annalen, CLXIII, 351.
(2) Gazz. Chim. Ital. XII, 272.

Per la formola $C_{19}H_{13}NO$ si ha:

calcolato			trovato		
			I.	II.	III.
C_{19}	= 228	84,13	84,48	83,76	—
H_{13}	= 13	4,80	5,72	5,58	—
N	= 14	5,17	—	—	5,75
O	= 16	5,90	—	—	—

La sua costituzione si deduce per analogia della formazione dell'acetilcarbazolo, nel quale l'acetile sostituisce l'idrogeno imminico, come risulta dal fatto dimostrato da Ciamician e Silber (1) cho la potassa alcoolica trasforma in monobromocarbazolo il monobromoacetilcarbazolo. Se ne ha una prova nell' azione della potassa alcoolica: per semplice raffreddamento cristallizzano laminette di carbazolo: nel liquido acidificato, dopo precipitazione con acqua del rimanente carbazolo, la benzina estrae l'acido benzoico libero. Ciò dimostra la costituzione $C_{12}H_{8}$. N . CO . $C_{6}H_{5}$.

Trasformazione del Benzoilcarbazolo in Fenilcarbazocridina.

Scaldando pesi eguali di benzoilcarbazolo e cloruro di zinco fuso, intimamente commisti, e mantenendo la massa per 4 ore non oltre + 150° (la reazione non comincia che a + 130°), poi sottoponendola ai trattamenti consueti per liberare il prodotto da una resina bruno-giallastra, si ottiene per cristallizzazioni dall'alcool e dal benzolo un composto in laminette aggruppate in mammelloni, che è identico nelle sue proprietà a quello ottenuto dal carbazolo.

La rendita in materia greggia ammonta al 26 per 100 del peso di benzoilcarbazolo impiegato.

La reazione può rappresentarsi:

$$C_{19}H_{13}NO - H_2O = C_{19}H_{11}N.$$

Riduzione della Fenilcarbazocridina

La soluzione acetica della base, trattata a poco per volta con

(1) Loco cit., p. 276.

polvere di zinco, agitando ripetutamente, passa al giallo-verdastro o dopo alcune ore si decolora. Si precipita il liquido filtrato con acqua, e si purifica il precipitato cristallizzandolo dall'acido acetico e dall' alcool.

La materia ottenuta costituisce l' 82 per 100 del peso della carbazocridina.

I. Gr. 0,3158 hanno fornito gr. 0,1650 di Ag. metallico.

II. Gr. 0,0818 hanno dato gr. 0,03 di Ag.

Questi valori, possono giustificare la formola di una

Idrofenilcarbazocridina

quando si parta dalla equazione:

$$C_{33}H_{24}N_2 + 2AgNO_3 = 2C_{19}H_{11}N + 2HNO_3 + 2Ag$$

per la quale si calcola in atomi di Ag.

Ag. trovato		Ag. calcolato
I) 2,45	II) 1,72	2

ed allora avrebbe la formola di un idroderivato di condensazione

$$C_6H_5-CH\left\langle\begin{array}{c}C_6H_3\\|\\C_6H_3\end{array}\right\rangle N-N\left\langle\begin{array}{c}C_6H_3\\|\\C_6H_3\end{array}\right\rangle CH-C_6H_5$$

Questa supposizione potrebbe essere appoggiata dal fatto, che scaldando l'idroderivato in tubo chiuso a + 140, 161° con joduro di metile, non si ottiene alcun metilderivato, ma insieme a resina bruna, una sostanza granulosa verde mare, la quale ha il comportamento di un jodometilato, ma che non ho potuto ottenere in stato di sufficente purezza per l'analisi. Il metodo crioscopico potrebbe gettar luce sulla questione, e procurerò di applicarlo.

Il leucoderivato è in sfoglie bianco-giallastre, insolubili in acqua, solubili in acido acetico, in liquido giallo, in alcool ed in etere. Riduce in soluzione alcoolica il nitrato di argento. Colorasi in arancio con acido picrico. Fonde a + 172° C, inbrunendo pri-

ma e contraendosi di volume. Scaldato ulteriormente, si decompone.

Non si altera mantenendolo fuso per un po' di tempo, o facendolo bollire con acido acetico.

Non ha proprietà basiche: ma l'acido solforico rapidamente, e più lentamente il cloridrico, lo trasformano in fenilcarbazocridina.

La trasformazione del leucoderivato nella base primitiva avviene elegantemente trattando una parte di idrocomposto, con due di bicromato potassico, in soluzione acetica. Per ebollizione si ha la comparsa della colorazione verde dicroica. Precipitando dopo reazione il filtrato con ammoniaca acquosa, se ne ricava la fenilcarbazocridina: da grammi 0,48 si ottennero grammi 0,34, di materia quasi pura.

La reazione del carbazolo sull'acido benzoico, nei rapporti indicati già, si modifica notevolmente coll' inalzarsi della temperatura, e col variare la durata dell'azione.

A + 150°-160°C. la formazione dell' acridina è accompagnata da rilevanti quantità di resine, che ne rendono penosissima la purificazione. Limitando a sole due ore il riscaldamento, rimane, come è naturale, molto carbazolo inattaccato: si forma anche una materia cristallizzata in forme combinate del primo sistema, con aspetto tabulare caratteristico. Questi cristalli contengono azoto, si colorano con acido picrico soltanto in giallo, e fondono a + 210°. Sono insolubili in solfuro di carbonio, poco nel benzolo, cristallizzano dall'alcool bollente. Da alcuni saggi preliminari sospetto che possa trattarsi di un fenilcarbazilchetone, dovuto all' azione del cloruro di zinco a quella temperatura. Me ne riserbo lo studio ulteriore.

A + 200-210° C. la reazione avviene con vivace sviluppo di prodotti gassosi. Si ottiene una enorme proporzione di resine, che accompagnano prodotti cristallini, rendendone scabrosa la purificazione. Ma non si ottiene tra questi traccia alcuna di fenilcarbazocridina. In questo caso lo scaldamento si protrasse per otto ore.

Finalmente a + 270°-280° C. e scaldando per dieci ore, le massima parte della materia si carbonizza. Quindi l'azione del cloruro

metallico ha per risultato la distruzione della molecola organica, in quelle stesse condizioni di temperatura e di tempo che sono più favorevoli per la trasformazione della difenilammina.

Paragonando le proprietà della fenilacridina con quella della fenilcarbazocridina, è da notarsi il fatto che la prima produce soluzioni acide dotate di bella fluorescenza, e che la seconda in soluzione acetica non dà fluorescenza ma dicroismo. Questa differenza costituisce, come oggi si dice, un ordine di proprietà costitutive o collegative? La differenza chimica tra le due sostanze consiste solo nel rapporto di due atomi di idrogeno, e nella esistenza di un legame di carbonio tra i due nuclei.

Ma l'interesse che può presentare il nucleo esistente nel composto descritto potrà essere posto in rilievo nello studio che mi prefiggo sui prodotti di ossidazione. Può ammettersi *a priori* che il legame difenilico impedirà la formazione di acidi fenilchinolincarbonici. E questa condizione speciale di due nuclei benzolici collegati tra loro e condensati con un terzo nucleo azotato, suggerisce alcune osservazioni stereochimiche, che pel momento sarebbe prematuro l'esporre.

Torino. — R.° Istituto Tecnico. 1890.

Sulla costituzione dei derivati del timol e del carvacrol;

di G. MAZZARA.

(6ª MEMORIA)

Dopo che in Germania (1) di recente si è riuscito a confermare per una nuova via la formola di struttura del bromotimochinone

(1) Berichte deut. chem. Ges. t. XXII p. 3260.

f. 48°, e che più verun dubbio havvi su quelle del dinitrotimol, del bromonitrosotimol, del bromoamidotimol, le presenti ricerche, che fanno oggetto di questa comunicazione e che furono intraprese alcuni mesi or sono allo scopo di prestare appoggio alle citate formole, da me precedentemente date, varranno a completare la storia dei derivati del timol e del carvacrol.

In questa Gazzetta Chimica, t. XX, p. 140, per stabilire nel dinitrotimol la posizione orto di uno dei due gruppi NO_2 rispetto all'ossidrile, è stato descritto l'amidobenzamidotimol; recentemente poi (v. Gazz. Chim. t. XX. V. memoria) è stato detto che nel dinitrocarvacrol uno dei gruppi NO_2 occupa rispetto all'ossidrile pure il posto orto, perchè fornisce un benzenilderivato.

In questa nota mi propongo di descrivere gli etenilderivati, ottenuti facendo agire l'anidride acetica sul diamidotimol e sul diamidocarvacrol.

Tetraacetildiamidotimolato d'acetile:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \frac{CH_3CO}{CH_3CO} > N - C_6H - N < \frac{COCH_3}{COCH_3} \\ OCOCH_3 \\ C_3H_7 \end{array}$$

Questo prodotto si forma riscaldando a bagno ad olio in un pallone, congiunto ad un apparecchio a ricadere, il cloridrato di diamidotimol con un eccesso di anidride acetica. — La reazione si completa protraendo il riscaldamento per alcune ore, sino alla cessazione dei fumi di acido cloridrico. — Il prodotto formatosi si purifica, liberandolo previamente dall'eccesso di anidride acetica, che non prese parte alla reazione, mediante riscaldamento a bagno ad olio senza oltrepassare la temperatura di 160°; quindi si diluisce con acqua debolmente alcalina, e si cristallizza parecchie volte dall'alcool diluito.

La formazione di questo pentacetilderivato si spiega colla seguente equazione:

$$C_6H\begin{cases}CH_3\\NH_2\\OH\\C_3H_7\\NH_2\end{cases} + 5\left(\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O\right) = 5\,CH_3COOH + C_6H\begin{cases}CH_3\\N\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}\\OCOCH_3\\C_3H_7\\N\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}\end{cases}$$

In questa reazione si forma in piccola quantità il diacetilamidoetenilamidotimol:

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}N & C_6H & \begin{matrix}N\\O\end{matrix}>C.CH_3 \\ & C_3H_7 & \end{matrix}$$

La presenza di quest' ultimo si è resa manifesta trattando il prodotto della reazione con etere di petrolio, nel quale soltanto l'etenilderivato è discretamente solubile.

Il pentacetilderivato si separa dall' alcool diluito in pagliette bianche splendenti f. 184—186° e rammollentesi verso 179°. È insolubile negli idrati alcalini; però colla prolungata digestione in essi, come anche nell' acido cloridrico fumante, subisce decomposizione.

Il tetracetildiamidotimolato d'acetile riscaldato sopra 200°, da 200° a 260°, dà anidride acetica e diacetilamidoetenilamidotimol per la seguente reazione :

$$C_6H\begin{cases}CH_3\\N<\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}\\OCOCH_3\\C_3H_7\\N<\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}\end{cases} = \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O + C_6H\begin{cases}CH_3\\\begin{matrix}N\\O\end{matrix}>C.CH_3\\C_3H_7\\N<\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}\end{cases}$$

Questa decomposizione avviene in piccola quantità anche riscaldando per molto tempo il pentacetilderivato sotto 200°, ed è forse per questa ragione che nell'azione dell'anidride acetica sul diamidotimol, anche senza elevare la temperatura al di sopra di 200° si rinviene l'etenilderivato.

La formazione di questo pentacetilderivato ci dimostra che il diamidotimol sotto 160° non si comporta verso l'anidride acetica come un ortoamidofenol.

All'analisi esso ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,4021 di sostanza diedero $\sqrt{\frac{743,57}{18^0,1}}$ c.c. 25,5 di N; $\sqrt{\frac{760}{0^0}}$ c.c. 23,39.

II. gr. 0,3636 di sostanza diedero $\sqrt{\frac{755,18}{10^0}}$ c.c. 22,8 d' N; $\sqrt{\frac{760}{0^0}}$ c.c. 21,8.

III. gr. 0,3361 di sostanza diedero $\sqrt{\frac{745,4}{7^0,5}}$ c.c. 21,7 d' N; $\sqrt{\frac{760}{0^0}}$ c.c. 20,8.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	
N =	7,30	7,55	7,74	N=7,18

Diacetilamidoetenilamidotimol

CH_3

$\frac{CH_3CO}{CH_3CO}N$ — N — CCH_3 — O

C_3H_7

Questo prodotto si forma, come è stato detto, riscaldando il pentaacetilderivato. Si può ottenere anche facendo agire a caldo,

ed in un pallone unito ad un apparecchio a ricadere, il cloridrato di diamidotimol con un eccesso di anidride acetica. In questo caso, terminato lo sviluppo di acido cloridrico, si riscalda per un certo tempo al di sopra di 200°, ed indi il prodotto della reazione si lava con acqua alcalina, si asciuga e si cristallizza dall' etere di petrolio, dal quale si separa col raffreddamento sotto forma di grosse tavole romboedriche trasparenti, splendenti, che, quando sono pure, si presentano bianche. Esse fondono a 92°—94°. Questa sostanza è solubile anche nell'alcool diluito.

La formazione di questo etenilderivato del pentacetildiamidotimol ci fa credere che, anche nell'azione dell' anidride acetica sull' ortoamidofenol, si formi dapprima un derivato triacelitico:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} N \begin{array}{l} COCH_3 \\ COCH_3 \end{array} \\ \quad OCOCH_3 \end{array} \right.$$

il quale verso i 200° si decomponga in anidride acetica ed in etenilamidofenol

$$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C-CH_3$$

Il diacetilamidoetenilamidotimol, trattato con acido cloridrico diluito, non assorbe, come era da aspettarsi per le ricerche di Ladenburg, acqua per produrre il diacetilamidomonoacetilamidotimol secondo questa equazione:

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ N \diagdown \\ \qquad C.CH_3 \\ O \diagup \\ C_3H_7 \\ N \begin{array}{l} COCH_3 \\ COCH_3 \end{array} \end{array} \right. + H_2O = C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NHCOCH_3 \\ OH \\ C_3H_7 \\ N \begin{array}{l} COCH_3 \\ COCH_3 \end{array} \end{array} \right.$$

ma bensì si decompone perdendo solo un acetile, e formando perciò un acetilamidoetenilamidotimol

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ N \diagdown \\ \qquad C.CH_3 \\ O \diagup \\ C_3H_7 \\ NHCOCH_3 \end{array} \right.$$

per la seguente reazione

$$C_6H\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ N\diagdown \\ \qquad CCH_3 \\ O\diagup \\ C_3H_7 \\ N\begin{array}{l} COCH_3 \\ COCH_3 \end{array} \end{array}\right. + H_2O = C_6H\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ N\diagdown \\ \qquad CCH_3 \\ O\diagup \\ C_3H_7 \\ NHCOCH_3 \end{array}\right. + CH_3COOH$$

Il diacetilamidoetenilamidotimol, colla prolungata digestione negli idrati alcalini, si decompone dando prodotti solubili in questi con colorazione violetta.

All' analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,4408 di sostanza diedero $V\frac{743{,}56}{14^{\circ}}$ c.c. 37, 6 di N ; $V\frac{760}{0^{\circ}}$ c.c. 36,2.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
N =	10,08	9,72

Monoacetilamidoetenilamidotimol

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3COHN \diagup \diagdown N \diagdown \\ \qquad\qquad CCH_3 \\ O \diagup \\ \diagdown \diagup \\ C_3H_7 \end{array}$$

Questo composto si forma, come è stato sopra detto, facendo agire l' acido cloridrico sul diacetilamidoetenilamidotimol, ovvero per l' azione di un eccesso di anidride acetica sul cloridrato di diamidotimol. In quest' ultimo caso conviene impiegare, invece di un pallone congiunto ad un apparecchio a riflusso, un tubo d' as-

saggio immerso in un bagno ad olio che si porta sino alla temperatura di 210°. Si purifica sciogliendolo a caldo nell'acqua alcoolica, da cui, col raffreddamento, si separa in piccoli aghi fioccosi di color bianco; e dall'alcool diluito si ottiene in aghi discretamente lunghi, di colore giallognolo e talvolta tendente leggermente al violetto. Essi fondono a 132-134°. Sono assai solubili nel benzolo e nell'alcool concentrato, discretamente in quello diluito, poco nell'etere di petrolio e nell'etere solforico.

La formazione di questo prodotto, a mezzo dell'azione dell'anidride acetica sul cloridrato di diamidotimol, si può spiegare ammettendo che l'anidride, agendo sul cloridrato di diamidotimol, produca il composto pentacetilico, il quale pel riscaldamento si scinde in anidride acetica ed in diacetilamidoetenilamidotimol; quest'ultimo poi a sua volta per l'azione dell'acido cloridrico perde un acetile producendo il monoacetilamidoetenilamido-derivato.

A confermare che questo prodotto realmente proviene dal diacetilamidoetenilamidotimol per eliminazione di un acetile, ho fatto agire su di esso anidride acetica operando in un tubo da saggio e scaldando a bagno ad olio sino a 200°.

Il prodotto della reazione, lavato con acqua alcalina e cristallizzato dall'alcool diluito, separa delle tavolette romboedriche, incolore, trasparenti, risplendenti ed aggruppate in grossi mammelloni fus. a 92-94°, che furono riconosciute essere diacetilamidoetenilamidotimol.

Facendo digerire questo derivato per un certo tempo con acido cloridrico diluito si ottengono dei prodotti solubili negli idrati alcalini con colorazione violetta.

Simile decomposizione viene operata per digestione negli alcali. In questa decomposizione l'etenilderivato dapprima probabilmente assorbe acqua per trasformarsi in composti acetilici, e questi ultimi poi, perdendo i gruppi acetilici, rigenerano il diamidotimol, che è solubile negli alcali e negli acidi.

Il monoacetilamidoetenilamidotimol all'analisi ha fornito i seguenti risultati:

gr. 0,4027 di sostanza diedero $\sqrt{\frac{733,8}{15^\circ}}$ cmc. d'N 41,1; $\sqrt{\frac{760}{0^\circ}}$ cmc. 37,6.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
N =	11,72	11,34

Acetilderivati del diamidotimol solubili nell' idrato potassico.

Questi derivati sono stati ottenuti in una operazione, riscaldando per circa tre ore sino alla temperatura di 160°, a bagno ad olio, in un pallone congiunto con un apparecchio a ricadere, un eccesso di cloridrato di diamidotimol con anidride acetica.

Dopo raffreddamento il prodotto della reazione, coll'aggiunta di acqua, ha separato una sostanza che si è mantenuta per alcuni giorni liquida. In seguito alla sua solidificazione si è filtrata e quindi si è sottoposta ad una serie di cristallizzazioni a mezzo dell' alcool diluito. In tal modo si è osservato risultare essa di un composto fus. a 132-134°, che è il monoacetilamidoetenilamidotimol

CH_3

$CH_3CO\underset{H}{N}$ N CCH_3

O

C_3H_7

e di un miscuglio di tre corpi solubili nella potassa, di cui uno fus. da 216° a 222°, diacetilamidodiacetilamidotimol

CH_3

$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} N$ $N \begin{matrix} COCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}$

OH

C_3H_7

un' altra fus. a 238-240°, diacetilamidomonoacetilamidotimol:

CH_3

$\frac{CH_3CO}{CH_3CO}N$ — $NHCOCH_3$ — OH — C_3H_7 ovvero CH_3 — CH_3COHN — $NHCOCH_3$ — OH — C_3H_7

la terza infine fus. a 260-262°, monoacetilamidomonoacetilamidotimol:

CH_3 — CH_3COHN — $NHCOCH_3$ — OH — C_3H_7

Queste tre sostanze si sciolgono nell' acqua bollente e meglio ancora nell' acqua alcoolica, e col raffreddamento si separano in pagliette bianche, presentanti talvolta una tinta debolmente violacea. — Esse sciogliendosi, come è stato detto, nell' idrato potassico diluito, impartono alla soluzione una colorazione rosea; e da queste soluzioni a mezzo degli acidi, compreso l' acido acetico, vengono precipitate dando nello stesso tempo dei liquidi colorati leggermente in violetto.

Le sostanze fusibili verso i 220° e i 240°, ridisciolte negli alcali e precipitate dagli acidi, subiscono una decomposizione trasformandosi in quella fus. a 260.°

Una determinazione di azoto di quella fus. 238-240° diede i seguenti risultati:

gr. 0,3495 di sostanza diedero $\sqrt{\frac{736,45}{13^\circ}}$ cmc. 27,9 di N.; $\sqrt{\frac{760}{0^\circ}}$ cmc. 25,8.

Vale a dire in rapporti centesimali:

$$N = 9,27$$

La teoria per le formolo del triacetildiamidotimol richiede sopra 100 parti:

$$N = 9,15$$

mentre per il biacetilderivato si richiederebbe su 100:

$$N = 10,66.$$

Una determinazione di azoto della sostanza fus. a circa 260°-262° diede i seguenti risultati:

gr. 0,3416 di sostanza diedero $\sqrt{\frac{748,74}{12,2}}$ cmc. 29,7 di N.; $\sqrt{\frac{760}{0°}}$ cmc. 28,0.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
N =	10,29	10,66

Da quanto è stato esposto risulta che il triacetilderivato fus. 238-240°, trattato colla potassa perde un acetile e si trasforma nel derivato biacetilico.

In questo passaggio riscontriamo un aumento di 20° circa nel punto di fusione. La sostanza fus. 216-222°, che differisce dal triacetilderivato per 20° circa nel punto di fusione, non può essere che il tetracetilcomposto, il quale, in presenza della potassa, perde due acetili dando il diacetilderivato.

Della sostanza fus. 216-222°, fondendo in parecchi gradi, ed avendone ottenuta quantità non sufficiente per sottoporla a diverse cristallizzazioni, mi sono astenuto dal farne l'analisi.—Però il suo punto di fusione e la sua decomponibilità cogli alcali non lasciano alcun dubbio ch'essa non sia un tetracetilderivato.

Il diacetilderivato fus. 260-262°, venendo precipitato dagli acidi, contiene probabilmente i due acetili non in un solo gruppo amidico, ma uno per ogni gruppo.

In quanto al triacetile è più probabile che due acetili si trovino nell'amído sito al posto para rispetto all'ossidrile; in caso diverso avremmo un derivato più facilmente trasformabile in etenilcomposto per l'azione del calore.

Se confrontiamo i punti di usione del pentacetilderivato 185° e del tetracetil 216-222°, troviamo una differenza di 30°, differenza che in senso inverso si osserva fra il dinitrotimol, che fonde a 55°, ed il suo etere acetico, che fonde a 85.°

Possiamo quindi conchiudere che coll'entrata dell'acetile nell'ossidrile del dinitrotimol avviene nel suo punto di fusione un aumento di trenta gradi; mentre entrando l'acetile nell'ossidrile del diamidotimol avviene una diminuzione di trenta gradi.

Abbassamento nel punto di fusione di 20° a 22° avviene tutte le volte che nei gruppi amidici del diamidotimol entra un acetile. Questi raffronti ci fanno prevedere che il diamidotimol, se non subisse, come si è osservato, decomposizione col riscaldamento, dovrebbe fondere sopra 300°.

I derivati acetoetenilici si comportano come quelli del diamidotimol; però essi presentano un abbassamento di temperatura più rilevante, cioè di 40°, coll'entrata dei gruppi acetilici. Infatti il monoacetilamidoetenilamidotimol fonde a 132°-134°, mentre il diacetilderivato fonde a 92-94°.

In una precedente comunicazione, inserita in questa Gazzetta chimica, è stato detto che uel dinitrocarvacrol uno dei gruppi NO_2 occupa il posto orto rispetto all'ossidrile perchè dà un benzenilderivato, e cho perciò ha la formola costituzionale

C_3H_7 / OH / NO_2 / NO_2 / C_3H_7

Questa formola viene confermata dalla seguente esperienza:

Diamidocarvacrol

CH_3 / OH / NH_2 / NH_2 / C_3H_7

È stato preparato come il corrispondente derivato del timol.— Esso si presenta sotto forma di una polvere rosso-bruna la quale si rammollisce a 190°.

Acetilamidoetenilamidocarvacrol:

CH_3 / O / CH_3COHN / C.CH_3 / N / C_3H_7

Si prepara questo derivato riscaldando sino a 210° a bagno ad

olio in un tubo da saggio il cloridrato di diamidocarvacrol con un eccesso di anidride acetica.—Il prodotto della reazione è stato purificato cristallizzandolo dall'alcool diluito, dal quale, col raffreddamento, si separa in aghetti fioccosi, di color bianco-gialognolo.—Essi fondono a 190-192°.

All'analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,3644 di sostanza disseccata a 100° diedero gr. 0,2528 di acqua e gr. 0,9180 di anidride carbonica.

gr. 0,3988 di sostanza diedero $V\frac{755,4}{11^{\circ}}$ cmc. 41,0 di N.; $V\frac{760}{0^{\circ}}$ cmc. 39,04.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	68,70	68,29
H =	7,70	7,31
N =	12,33	11,38

La formazione del benzenil-e dell'etenilamidocarvacrol non lascia alcun dubbio che il dinitrocarvacrol, come il dinitrotimol, ha i due gruppi NO_2 in posizione meta fra di loro.

Istituto di Chimica — Università di Parma. Marzo 1890.

Sul comportamento della mannite rispetto all'acido borico;

Memoria di GAETANO MAGNANINI.

Sul comportamento dell'acido borico, e, più particolarmente, dei sali dell'acido borico rispetto agli alcooli polivalenti esistono parecchie osservazioni. Vignon (1) ha osservato che, in presenza di borace, una soluzione acquosa di mannite devia fortemente a destra il piano della luce polarizzata, e questo fenomeno deve ascriversi, secondo Bouchardat (2) al fatto che nella soluzione esiste una combinazione delle due sostanze, la quale combinazione esercita potere rotatorio. Secondo D. Klein (3) il borace ha un comporta-

(1) Compt. rend. 78, 148.
(2) Compt. rend. 80, 120.
(3) Compt. rend. 86, 826 e 99, 144.

mento speciale, alla ordinaria temperatura, rispetto agli alcoli polivalenti: trattando una soluzione acquosa di borace con una soluzione acquosa di eritrite, mannite, dulcite, levulosio o glucosio, si ottengono delle soluzioni le quali hanno reazione acida, sviluppano anidride carbonica col bicarbonato di sodio e contengono (1) acido borico libero; diluendo con molta acqua la reazione acida di tali soluzioni scompare, e questi fenomeni si comprendono secondo Klein ammettendo la formazione di eteri acidi i quali esigono per venire neutralizzati una maggiore quantità di alcali di quella che è contenuta nel borace. Così la solubilità della dulcite nell'acqua viene aumentata dalla presenza del borace, il borato acido di calce diventa solubile in una soluzione di mannite (2) e la dulcite, come la mannite, aumenta le proprietà acide di una soluzione di acido borico. W. R. Dunstan (3) il quale si è occupato di questo argomento, ammette, in queste soluzioni, l'esistenza, per ogni alcool, di eteri acidi dell'acido borico, senza però appoggiare questa idea con risultati analitici ovvero con uno studio più addentrato delle supposte combinazioni: di questa opinione è anche il Klein (4) il quale con trattamenti coll'alcool è riuscito a separare dalla soluzione di biborato di bario uella mannite, due sali, non cristallizzabili, i quali non chiariscono molto la costituzione della soluzione sopraccennata.

La presente ricerca porta luce, per quanto si riferisce alla mannite, sopra questa questione. Io ho studiato la conducibilità elettrica delle soluzioni di acido borico, alle quali vennero aggiunte variabili quantità di mannite. Questo studio, fatto allo scopo di chiarire la natura della sostanza acida notata dai sopraccennati osservatori, è reso possibile dal fatto che l'acido borico è quasi privo delle proprietà degli elettroliti (5) ed offre per conseguenza una grande resistenza al passaggio della corrente elettrica (6); se però si aggiunge la mannite, la resistenza diventa anche 20 volte

(1) Senier e Lowe, Jahrb. 1878. 524.

(2) Bouchardat, loco citato.

(3) Jahrb. 1882, 647 e 1883, 858.

(4) Loco citato.

(5) Burgoin Jahrb. 1868, 145; Vedi Arrhenius sul punto di congelamento delle soluzioni acquose di acido borico, Zeits. f. phys. Chem. II, 495.

(6) O, Boch. Wied. Ann. XXX, 638.

più piccola per la presenza del nuovo elettrolito che si è formato.

Ho adoperato il metodo di F. Kohlrausch, servendomi del telefono e seguendo le indicazioni date dall'Ostwald (1); il ponte di misura era della lunghezza di un metro, la temperatura del termostato era di 25°, ed il recipiente nel quale veniva introdotta la soluzione da studiarsi aveva la forma datagli da Arrhenius e gli elettrodi erano di platino; la sua capacità, cioè la costante k della formola

$$\mu = k \frac{v \cdot a}{W \cdot b}$$

è stata determinata misurando la resistenza di una soluzione $^1/_{50}$ normale di cloruro potassico, la quale ha, secondo Kohlrausch, la conducibilità molecolare $\mu = 129,7$ a 25.° Ho ottenuto così, tanto al principio quanto alla fine di tutte le osservazioni, intercalando una resistenza di $W = 50$ Ohm, il valore $a = 526,1$ mm., dal quale si calcola

$$k = 116,8.$$

La mannite adoperata è stata purificata cristallizzandola dall'acqua bollente, e seccandola poi a 100°; il preparato da me adoperato aveva una conducibilità corrispondente ai valori $W = 6000$ ed $a = 280$ mm., per una soluzione satura a 25°. L'acido borico è stato purificato per successive cristallizzazioni dall'acqua bollente fino a che la sua conducibilità elettrica non subiva diminuzione, e finalmente seccato sull'acido solforico. Non è cosa facile ottenere per l'acido borico una conducibilità elettrica assolutamente costante, giacchè, come si intende facilmente, la sua grande resistenza viene diminuita anche da piccole tracce di borace; in ogni modo soluzioni dei differenti preparati da me ottenuti, le quali contenevano la molecola (in grammi) dell'acido borico sciolta in due litri di acqua, avevano una resistenza espressa per $W = 1000$ da $a = 175$-185 mm.

Allo scopo di facilitare la ricerca dei rapporti stechiometrici le soluzioni di mannite e di acido borico vennero sempre fatte

(1) Zeits. für phys. Chem. Band II, 561.

sciogliendo in un determinato volume di soluzione, frazioni semplici delle molecole rispettive. I risultati da me ottenuti si trovano nel seguente quadro, e le quantità di mannite e di acido borico che vi si trovano indicate, rappresentano il numero delle grammimolecole contenute in un litro di soluzione. I volumi V esprimono poi, in litri, nelle soluzioni più diluite studiate, i volumi nei quali è contenuta la stessa quantità di mescolanza fatta nelle medesime proporzioni. Sotto W si trovano, espresse in Ohm, le rispettive resistenze intercalate, e sotto *a* le lunghezze in mm. della parte del ponte relativa; sotto λ si trovano le conducibilità specifiche delle rispettive soluzioni, quali risultano dalla formola

$$\lambda = k \frac{a}{h \, . \, W}$$

e sotto μ_r' e μ_r'' (1) ho calcolato rispettivamente le conducibilità molecolari dell'acido borico e della mannite, supponendo che, in ciascuno dei due casi, la conducibilità della soluzione dipenda dalla presenza di *solamente* una delle due sostanze rispettivamente considerate. Questi due casi sono naturalmente fittizî, ma serviranno per dedurre una conseguenza importante. Accanto ai valori di μ_v' e μ_r'' ho segnato finalmente, fra parentesi, i valori rispettivi di *v*, cioè i volumi, in litri, nei quali è contenuta, una grammimolecola dell'acido borico, o, rispettivamente, della mannite. Essendo la conducibilità molecolare di una sostanza definita dalla formula

$$\mu = k \frac{a \, . \, V}{b \, . \, W}$$

dove V è il volume in litri di soluzione nel quale è contenuta la grammimolecola dell' elettrolito, nel seguente quadro i valori di μ_v' e μ_v'' non sono altro dunque che i prodotti di λ per i volumi rispettivi *v*.

(1) Questi valori sono stati per comodità, moltiplicati per 10^9.

$1\ Bo(OH)_3 + 1\ C_6H_{14}O_6$	W	a	λ	μ_v'	μ_v''
V = 1	100	503,4	118	118 (1)	118 (1)
V = 2	200	532,4	66,5	133 (2)	133 (2)
V = 4	400	508,0	30,1	120 (4)	120 (4)
V = 8	800	458,5	12,3	98,8 (8)	98,8 (8)
V = 16	1600	398,1	4,8	77,2 (16)	77,2 (16)
V = 32	3000	330,9	1,9	61,6 (32)	61,6 (32)
V = 64	6000	305	0,85	54,6 (64)	54,6 (64)
$1\ Bo(OH)_3 + \frac{1}{2}\ C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	564,0	75,5	75,5 (1)	151 (2)
V = 2	400	564,1	37,7	75,5 (2)	151 (4)
V = 4	800	527,1	16,2	65,0 (4)	130 (8)
V = 8	1600	475,3	6,6	52,9 (8)	105 (16)
V = 16	3200	419,9	2,6	42,3 (16)	84,6 (32)
$1\ Bo(OH)_3 + \frac{1}{4}\ C_6H_{14}O_6$					
V = 1	400	600,5	43,9	43,9 (1)	175 (4)
V = 2	800	584,0	20,5	41,0 (2)	164 (8)
V = 4	1600	543,2	8,67	34.7 (4)	139 (16)
V = 8	3200	491,1	3,5	28,2 (8)	113 (32)
V = 16	6400	446	1,4	23,5 (16)	94,0 (64)
$\frac{1}{2}\ Bo(OH)_3 + 1\ C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	641,6	104	209 (2)	104 (1)
V = 2	400	649,2	54,0	216 (4)	108 (2)
V = 4	800	616,0	23,3	187 (8)	93,5 (4)
V = 8	1600	558,7	9,2	148 (16)	74,0 (8)
V = 16	3200	497	3,6	115 (32)	57,5 (16)
$\frac{2}{3}\ Bo(OH)_3 + 1\ C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	654,8	111	166 (1,5)	111 (1)
V = 2	400	687,8	58,7	176 (3)	117 (2)
V = 4	800	638,8	25,8	155 (6)	103 (4)
V = 8	160	585,5	10,3	123 (12)	82,4 (8)
V = 16	3200	521	3,9	94,6 (24)	63,0 (16)

$\frac{3}{4}$ Bo (OH)$_3$ + 1 $C_6H_{14}O_6$	W	α	λ	μ_v'	μ_v''
V = 1	200	658,9	113	150 (1,33)	113 (1)
V = 2	400	674,5	60,2	161 (2,66)	120 (2)
V = 4	800	648,7	26,9	144 (5,33)	107 (4)
V = 8	1600	596,7	10,8	115 (10,6)	86,3 (8)
V = 16	3200	531,2	4,1	88,1 (21,3)	66,1 (16)
$\frac{1}{4}$ Bo (HO)$_3$ + 1 $C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	575,7	79,2	316 (4)	79,2 (1)
V = 2	400	573,4	39,2	313 (8)	78,4 (2)
V = 4	800	531,7	18,6	264 (16)	66,1 (4)
V = 8	1600	472,4	6,5	209 (32)	52,2 (8)
V = 16	3200	409,6	2,5	162 (64)	40,5 (16)
$\frac{1}{5}$ Bo (OH)$_3$ + 1 $C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	553,4	72,3	361 (5)	72,3 (1)
V = 2	400	549,1	35,5	355 (10)	71,0 (2)
V = 4	800	506,4	14,9	299 (20)	59,6 (4)
V = 8	1600	446,2	5,8	235 (40)	47,0 (8)
V = 16	3200	386	2,3	183 (80)	36,5 (16)
1 Bo (OH)$_3$ + $\frac{3}{4}$ $C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	633,6	101	101 (1)	135 (1,33)
V = 2	400	646,8	53,5	107 (2)	143 (2,66)
V = 4	800	618,9	23,7	94,9 (4)	125 (5,33)
V = 8	1600	569,0	9,6	77,4 (8)	103 (10,6)
1 Bo (OH)$_3$ + $\frac{1}{5}$ $C_6H_{14}O_6$					
V = 1	400	562,3	37,5	37,5 (1)	187 (5)
V = 2	400	543,3	17,3	34,7 (2)	173 (10)
V = 4	1600	504,5	7,3	29,5 (4)	147 (20)
V = 8	1600	295,5	3,1	24,5 (8)	122 (40)
1 Bo (OH)$_3$ + $\frac{2}{3}$ $C_6H_{14}O_6$					
V = 1	400	615,5	93,4	93,4 (1)	140 (1,5)
V = 2	200	624,1	48,4	96,9 (2)	145 (3)
V = 4	800	594,0	21,3	85,4 (4)	128 (6)
V = 8	1600	541,8	13,6	69,1 (8)	104 (12)

$1\,Bo(OH)_3 + {}^1/_{10}\,C_6H_{14}O_6$	W	a	λ	μ_v'	μ_v''
V = 1	400	428,9	21,9	21,9 (1)	219 (10)
V = 2	800	397,7	9,6	19,3 (2)	193 (20)
V = 4	1600	359	4,1	16,4 (4)	164 (40)
${}^1/_{10}\,Bo(OH)_3 + 1\,C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	476,6	53,1	531 (10)	53,1 (1)
V = 2	400	469,1	25,8	516 (20)	51,6 (2)
V = 4	800	426,4	10,9	434 (40)	43,4 (4)
V = 8	1600	369,7	4,2	342 (80)	34,2 (8)
$1\,Bo(OH)_3 + {}^1/_8\,C_6H_{14}O_6$					
V = 1	400	466,1	25,5	25,5 (1)	204 (8)
V = 2	800	437,9	11,3	22,7 (2)	182 (16)
V = 4	1600	398,0	4,8	19,3 (4)	154 (32)
V = 8	3200	362,3	2,1	16,6 (8)	133 (64)
$1\,Bo(OH)_3 + {}^1/_3\,C_6H_{14}O_6$					
V = 1	400	655,9	55,6	55,6 (1)	167 (3)
V = 2	800	647,4	26,8	53,6 (2)	161 (6)
V = 4	1600	610,7	11,4	45,8 (4)	137 (12)
V = 8	3200	559	4,6	37,0 (8)	111 (24)
${}^1/_3\,Bo(OH)_3 + 1\,C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	604,9	89,3	268 (3)	89,3 (1)
V = 2	400	606,6	45,0	270 (6)	90,0 (2)
V = 4	800	567,9	19,1	230 (12)	76,6 (4)
V = 8	1600	509,7	7,6	182 (24)	60,7 (8)
V = 16	3200	448	2,9	142 (48)	47,3 (16)
$1\,Bo(OH)_3 + {}^1/_{2,5}\,C_6H_{14}O_6$					
V = 1	200	523,1	64,0	64,0 (1)	160 (2,5)
V = 2	400	517,0	31,2	62,4 (2)	156 (5)
V = 4	800	479,0	13,5	54,2 (4)	135 (10)
V = 8	1600	428,8	5,5	43,8 (8)	109 (20)
V = 16	3200	379,8	2,2	35,7 (16)	89,2 (40)

Osservando i valori delle conducibilità molecolari μ'_v dell'acido borico in presenza di variabili quantità di mannite ed a differenti diluizioni sono degni di nota prima di tutto due fatti. La conducibilità molecolare dell'acido borico la quale ha per sè un valore inferiore alle 6 unità, viene, dalla presenza della mannite, considerevolmente aumentata, sino a raggiungere valori superiori alle 300 o 500 unità; l'aumento poi è tanto maggiore, quanto maggiore è la quantità di mannite aggiunta. Ora, se si riflette che le soluzioni acquose di mannite non conducono quasi l'elettricità, si deve ammettere nelle soluzioni studiate l'esistenza di un nuovo elettrolito (o possibilmente anche di più elettroliti) la cui quantità è una funzione costante della quantità di mannite aggiunta. Risulta inoltre che le conducibilità molecolari dell'acido borico, iu presenza di mannite, vanno generalmente diminuendo coll'aumentare della diluizione: ora questo comportamento è contrario a quello che mostrano tutti gli elettroliti le cui conducibilità molecolari, contormemente alla teoria della dissociazione negli joni, vanno costantemente aumentando col volume della soluzione. Si deve dunque ammettere che la quantità dell'elettrolito, formatosi dall'acido borico e dalla mannite, è anche una funzione del volume, cioè della quantità di acqua messa in presenza. Nella reazione dunque della mannite coll'acido borico, e per conseguenza nella condizione dell'equilibrio chimico fra queste sostanze e l'elettrolito, entra probabilmente come massa attiva l'acqua, ed il nuovo elettrolito subisce coll'aumentare del volume evidentemente una dissociazione idrolitica. Questo risultato è in armonia colle ricerche di Klein, il quale ha osservato che il comportamento speciale dell'acido borico rispetto alla mannite ha luogo in soluzioni relativamente concentrate.

Per poter calcolare per un determinato volume di una determinata soluzione di acido borico e mannite, la conducibilità molecolare dell'acido borico relativa, ho costruito le curve delle quali dò qui l'andamento, portando sopra un sistema di assi coordinati, per le differenti soluzioni, come ascisse i volumi v, e come ordinate le conducibilità molecolari μ'_v rispettive.

Uno sguardo alla figura fa subito notare che, mentre nelle curve inferiori e superiori le conducibilità μ'_v vanno regolarmente diminuendo coll'aumentare dei volumi, nelle curve intermedie si ha

dapprincipio un aumento nella conducibilità, si raggiunge presto un massimo, dopo il quale le conducibilità vanno diminuendo. Que-

sto fenomeno si comprende facilmente se si riflette che la variazione della conducibilità per la variazione del volume è l'effetto risultante di due azioni di senso contrario: l'una è la dissociazione *elettrolitica* che il nuovo elettrolito necessariamente deve subire, ed in conseguenza della quale la conducibilità riferita al volume aumenta, e l'altra è la dissociazione *idrolitica* per la quale diminuisce la quantità dell'elettrolito contenuta nell'unità di volume ed in conseguenza della quale diminuisce anche la conducibilità. A seconda che di questi due effetti l'uno o l'altro ha la prevalenza, la curva sale o discende. Ora le curve intermedie si riferiscono a soluzioni per le quali la conducibilità specifica λ è maggiore, il che corrisponde ad una maggiore quantità dell'elettrolito contenuta nell'unità di volume della soluzione; per esse dunque il volume dell'elettrolito è ancora sufficientemente piccolo perchè la dissociazione elettrolica prevalga sulla idrolitica. Le curve inferiori e superiori, invece, si riferiscono a soluzioni le quali contengono rispettivamente minori quantità di mannite o di acido borico; in con-

seguenza, dunque della legge di Guldberg e Waage, le quantità di elettrolito formatesi e contenute nella unità di volume della soluzione sono minori, e la dissociazione idrolitica prevale sulla elettrolitica.

Indicando con m e con b rispettivamente le molecole della mannite e dell'acido borico, ed applicando la teoria di Guldberg e Waage alla condizione dell'equilibrio chimico fra l'acido borico, la mannite e l'acqua, potremo in generale indicare la quantità di elettrolito esistente in un volume V, colla eguaglianza

$$y = k \frac{m^n \; b^p}{\varphi(V)}$$

dove m^n o b^p sono le masse attive, rispettivamente della mannite e dell'acido borico in relazione alla reazione chimica considerata; $\varphi(V)$ è una funzione sconosciuta del volume, e k è la costante pure sconosciuta che dipende dal rapporto fra le velocità delle reazioni opposte.

Le misure da me fatte mi pongono in grado di determinare gli esponenti n e p, e per conseguenza il rapporto molecolare, secondo il quale l'acido borico e la mannite si combinano. A tale scopo però è necessario eliminare prima di tutto l'influenza del volume, giacchè la funzione φ è per ora sconosciuta. Ho calcolato per conseguenza coll'aiuto delle curve, delle quali ho dato precedentemente l'andamento, quando è stato necessario, i valori di μ'_v e μ''_v corrispondenti ad un determinato volume $v = 4$, ed ho formato la seguente tabella:

Rapporto fra m e b	μ'_4	μ''_4	Rapporto fra m e b	μ'_4	μ''_4	Rapporto fra m e b	μ'_4	μ''_4
$1\,b + 1\,m$	121	121	$^1/_4\,b + 1\,m$	316	74,4	$^1/_{10}\,b + 1\,m$	538	43,4
$1\,b + {^1/_2}\,m$	65,0	151	$^1/_5\,b + 1\,m$	360	59,6	$1\,b + {^1/_8}\,m$	19,3	215
$1\,b + {^1/_4}\,m$	34,7	175	$1\,b + {^3/_4}\,m$	94,9	134	$1\,b + {^1/_3}\,m$	45,8	164
$^1/_2\,b + 1\,m$	216	93,5	$1\,b + {^1/_5}\,m$	29,5	190	$^1/_3\,b + 1\,m$	269	77,6
$^2/_3\,b + 1\,m$	170	103	$1\,b + {^2/_3}\,m$	85,4	140	$1\,b + {^1/_{2.5}}\,m$	54,2	177
$^3/_4\,b + 1\,m$	152	107	$1\,b + {^1/_{10}}\,m$	16,4	232	—	—	—

In questa tabella μ'_4 rappresenta la conducibilità riferita ad una molecola di acido borico, e μ''_4 la stessa riferita ad una molecola di mannite. Se nell'elettrolito fossero contenuti l'acido borico e la mannite in quantità equimolecolari, noi dovremmo attenderci, in conformità alla legge di Guldberg e Waage, da soluzioni differenti, contenenti in uno stesso volume rispettivamente le quantità $x_, b + x_{,,} m$ e $x_{,,} b + x_, m$, eguali conducibilità, e per conseguenza eguali valori di μ'_4 ed μ''_4, calcolati o per $x_,$ o per $x_{,,}$. Dalla precedente tabella però risulta che questo non ha luogo, giacchè se paragoniamo per es. le due soluzioni $1\,b + \frac{1}{10} m$ ed $\frac{1}{10} b + 1 m$ abbiamo la prima per es. $\mu'_4 = 16{,}4$ e per la seconda $\mu''_4 = 43{,}4$; lo stesso si osserva per qualsivoglia altro dei valori di $x_,$ ed $x_{,,}$ sperimentati. Si deve dunque ammettere che, nel nuovo elettrolito, l'acido borico e la mannite non sono contenuti in quantità equimolecolari. Ora considerando l'eguaglianza

$$y = k \frac{m^n\, b^p}{\varphi(V)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad [\alpha]$$

risulta chiaramente che le quantità $x_{,,} m$ e $x_, b$ le quali, in rapporto alla conducibilità elettrica si equivalgono, sono la misura delle masse attive dell'acido borico e della mannite, e questo indipendentemente dalla variazione della conducibilità colla diluizione dell'elettrolito, giacchè in questo caso y è sempre lo stesso, e la conducibilità elettrica è costante.

Allo scopo di determinare i rapporti $x_, b + x_{,,} m$ ai quali corrisponde eguale conducibilità, io ho costruito le curve delle quali dò l'andamento, portando sopra uno stesso sistema di assi come ordinate le conducibilità μ'_v e μ''_v e come ascisse le quantità $x_{,,} m$ e $x_, b$ di mannite e di acido borico; ponendo nell'un caso la quantità di acido borico costante e

nell'altro costante la quantità di mannite, ed in ambidue i casi eguale ad 1.

Da queste due curve ho calcolato le quantità $x_,$ ed $x_{,,}$ le quali corrispondono ad una stessa ordinata $\mu'_4 = \mu''_4$, da cui il numero di molecole di acido borico e mannite che reciprocamente si equivalgono nella eguaglianza [α]. Il risultato di questo calcolo è il seguente: Le quantità $x_,$ ed $x_{,,}$ le quali corrispondono ad uno stesso valore di μ_4 sulle due curve stanno fra loro nel rapporto $\sqrt[3]{x_,} = x_{,,}$.

Ad illustrazione dò nella seguente tabella, sotto $x_,$, determinati valori per le quantità molecolari di acido borico relative alla curva $m =$ cost., e sotto $x_{,,}$ le quantità di mannite le quali corrispondono sulla curva $b =$ cost. ad una stessa conducibilità; nella terza colonna si trovano i valori di $\sqrt[3]{x_,}$

$x_,$	$x_{,,}$	$\sqrt[3]{x_,}$	$x_,$	$x_{,,}$	$\sqrt[3]{x_,}$	$x_,$	$x_{,,}$	$\sqrt[3]{x_,}$
0,1	0,31	0,46	2,5	1,37	1,36	6,0	1,80	1,81
0,25	0,54	0,63	3,0	1,45	1,44	6,5	1,85	1,87
0,50	0,73	0,79	3,5	1,50	1,52	7,0	1,91	1,91
0,75	0,90	0,91	4,0	1,57	1,58	8,0	2,02	2,00
1,0	1,02	1,00	4,5	1,65	1,65	8,5	2,09	2,04
1,5	1,20	1,14	5,0	1,71	1,71	9,08	2,12	2,00
2,0	1,32	1,26	5,5	1,76	1,76	10,0	2,2[illegible]	2,16

Come si vede la coincidenza fra i valori di $x_{,,}$ trovati e quelli calcolati $\sqrt[3]{x_,}$ è assai soddisfacente; fanno eccezione i due primi termini corrispondenti ai valori $x_, = 0,1$ e $x_{,,} = 0,25$. Questa eccezione però si comprende facilmente se si osserva che i valori corrispondenti $x_{,,}$ si riferiscono a soluzioni nelle quali è contenuta una assai piccola quantità dell' elettrolito, ed un considerevole eccesso di acido borico, il quale ha una conducibilità in queste condizioni non trascurabile. I valori trovati $x_{,,}$ per conseguenza, *devono* essere in questo caso inferiori ai corrispondenti calcolati $\sqrt[3]{x_,}$.

Il risultato dunque di questa ricerca è il seguente: Nelle soluzioni acquose contenenti contemporaneamente mannite ed acido borico esiste una (1) combinazione acida delle due sostanze nel rapporto di tre molecole di acido borico per una molecola di mannite; questa combinazione esiste solo in presenza dei suoi prodotti di decomposizione e viene dissociata dall'acqua. La sua quantità è una funzione, a temperatura costante, del volume e delle quantità di acido borico e mannite messe in presenza, ed è determinata, in rispetto a queste due sostanze dalle leggi generali dell'equilibrio chimico, in modo che, date differenti quantità di acido borico e mannite sciolte in un certo volume di acqua, la conducibilità elettrica della soluzione è pure da esse leggi determinata.

Questo risultato è tanto più interessante, inquantochè è una nuova applicazione della cognizione della conducibilità elettrica delle soluzioni allo studio della loro costituzione. Io ho trovato che molte altre sostanze le quali contengono ossidrili, aumentano la conducibilità elettrica delle soluzioni di acido borico, e sebbene sfortunatamente sembri che in generale gli aumenti non sieno così grandi da permettere sempre conclusioni così rigorose, pure mi riprometto da queste ricerche, già in corso, nuovi risultati.

In riguardo poi alla mannite, lo studio della funzione φ (V), e della influenza della temperatura sulla condizione dell'equilibrio chimico, formeranno oggetto di un'altra comunicazione.

Per ultimo compio un dovere nell' esprimere al chiarissimo sig. prof. W. Ostwald, per la concessione del materiale necessario a questa ricerca e per l' interesse col quale la ha costantemente seguita, il mio più vivo ringraziamento.

Leipzig; II Chem. Lab. Marzo 1890.

(1) L' ipotesi della esistenza di più combinazioni della soluzione non è in armonia colla semplicità dei rapporti trovati, i quali permettono di subordinare la conducibilità della soluzione alla legge di Guldberg e Waage.

Sulla conducibilità elettrica delle soluzioni di acido borico in presenza di dulcite.

Nota di GAETANO MAGNANINI.

In una procedente ricerca (1) io ho dimostrato che le conducibilità elettriche delle soluzioni acquose di acido borico in presenza di mannite, hanno un valore considerevolmente superiore a quello che hanno le conducibilità elettriche delle soluzioni acquose dell'acido borico da solo, e che la conducibilità elettrica di tali soluzioni è una funzione della diluizione, oltrechè una funzione assai semplice delle quantità di acido borico e mannite disciolte. Ho dimostrato che la conducibilità riferita al volume va ordinariamente diminuendo colla diluizione, e, poichè questo comportamento è contrario a quello che mostrano in generale gli elettroliti, ed è contrario anche alle conclusioni che dalla teoria si possono ricavare (2), ho ammesso nelle soluzioni di acido borico in presenza di mannite l' esistenza di almeno un elettrolito, il quale viene dissociato dall'acqua. In tali soluzioni sono contenuti dunque oltre che l' elettrolitro, *sempre* l' acido borico e la mannite allo stato libero, ed il sistema costituisce un bellissimo esempio di equilibrio chimico, dove la quantità di elettrolito formatasi, è una funzione a volume costante, delle quantità di acido borico e mannite, e questa funzione si può dedurre dalla legge di Guldberg e Waage, qualora si ammetta che l' elettrolito si formi dalla combinazione di tre molecole di acido borico per una molecola di mannite.

Questo risultato è sopratutto importante, giacchè è la prima applicazione di un metodo nuovo allo studio della costituzione delle soluzioni. Questo metodo è il seguente. Abbiansi due sostanze le cui soluzioni hanno una conducibilità elettrica trascurabile in confronto di quella della loro combinazione; esista questa

(1) Vedi "Sul comportamento della mannite rispetto all'acido borico", in questa Gazzetta chimica.

(2) Vedi Zeitschr. für phys. Chem. III, 170.

combinazione, in soluzione, allo stato di equilibrio chimico, parzialmente dissociata; è possibile determinare, col mezzo della conducibilità elettrica, il rapporto molecolare secondo il quale le due sostanze si combinano. Infatti, se nell' elettrolito che si forma, le due sostanze sono contenute nella ragione di n molecole della prima per p molecole della seconda, le quantità molecolari le quali, per uno stesso volume di soluzione, in rapporto alla conducibilità elettrica, reciprocamente si equivalgono, devono stare fra loro nella ragione di q^n a q^p. Ove fra le quantità molecolari che si equivalgono non esista un rapporto così semplice, allora si conclude che fra le due sostanze non ha luogo la formazione di una unica combinazione, ed in questo caso la conducibilità elettrica della soluzione difficilmente potrà darci da solo un criterio sulla natura dell'equilibrio chimico del sistema.

Le esperienze che descrivo in questa Nota si riferiscono ad un isomero della mannite il quale, a quanto sembra, ci dà l'esempio di un equilibrio chimico più complesso, dove lo studio della conducibilità elettrica non permette una conclusione semplice.

La dulcite adoperata proveniva dalla fabbrica di König in Leipzig, fondeva nettamente a 185°-186° (non corr.).

Gli aumenti nella conducibilità elettrica che subiscono le soluzioni di acido borico in presenza della dulcite sono paragonabili, per ordine della grandezza, a quelli che si hanno colla mannite; cosicchè la conducibilità elettrica dell'acido borico è in quel caso altrettanto trascurabile come in questo.

Le misure sono state fatte in modo del tutto simile a quello che fu seguito per la mannite, e l' acido borico adoperato era lo stesso. Una soluzione satura della dulcite adoperata aveva una conducibilità elettrica espressa, a 25°, temperatura delle osservazioni, ad a = 480 mm., per una resistenza W = 8000 Ohm. La costante dello strumento ha variato durante il periodo delle osservazioni da 116,6 a 116,8. I risultati ottenuti si trovano riuniti nel seguente quadro, nello stesso modo come feci per la mannite, μ'_v è la conducibilità molecolare dell'acido borico, μ''_v quella della dulcite, l'una delle due sostanze in presenza dell'altra.

$^1/_4$ $C_6H_{14}O_6+1$ Bo $(OH)_3$	W	*a*	λ	μ_v'	μ_v''
V = 1	300	543,8	46,3	46,3 (1)	185 (4)
V = 2	600	518,0	21,0	42,0 (2)	168 (8)
V = 4	1200	474,3	8,77	35,0 (4)	140 (16)
V = 8	3000	483,0	3,63	29,0 (8)	116 (32)
$^1/_6$ $C_6H_{14}O_6+1$ Bo $(OH)_3$					
V = 1	400	535,2	33,6	33,6 (1)	201 (6)
V = 2	800	500,8	14,6	29,2 (2)	175 (12)
V = 4	1600	457,0	6,13	24,5 (4)	147 (24)
$^1/_8$ $C_6H_{14}O_6+1$ Bo $(OH)_3$					
V = 1	500	537,4	27,1	27,1 (1)	217 (8)
V = 2	1000	497,0	11,5	23,0 (2)	184 (16)
V = 4	2000	454,2	4,85	19,4 (4)	155 (32)
$^1/_{10}$ $C_6H_{14}O_6+1$ Bo $(OH)_3$					
V = 1	500	503,0	23,6	23,6 (1)	236 (10)
V = 2	1000	465,0	10,1	20,2 (2)	202 (20)
V = 4	2000	426,0	43,2	17,2 (4)	172 (40)
$^1/_3$ $C_6H_{14}O_6+1$ Bo $(OH)_3$					
V = 1	300	600,2	58,4	58,4 (1)	175 (3)
V = 2	600	583,5	27,1	54,2 (2)	163 (6)
V = 4	1200	541,8	11,5	46,0 (4)	138 (12)
V = 8	2400	492,5	4,71	37,6 (8)	112 (24)

$^2/_3\,C_6H_{14}O_6 + 1\,Bo(OH)_3$	W	*a*	λ	μ_v'	μ_v''
V = 1	200	620,8	95,6	95,6 (1)	143 (1,5)
V = 2	400	621,8	48,0	96,0 (2)	144 (3)
V = 4	800	588,4	20,9	83,6 (4)	125 (6)
V = 8	1600	537,2	8,47	68,0 (8)	102 (12)
$^1/_2\,C_6H_{14}O_6 + {^1/_2}\,Bo(OH)_3$					
V = 1	200	526,1	64,8	139 (2)	139 (2)
V = 2	400	501,4	29,4	117 (4)	117 (4)
V = 4	800	454,5	12,2	97,6 (8)	97,6 (8)
V = 8	1600	402,1	4,87	77,9 (16)	77,9 (16)
$^1/_2\,C_6H_{14}O_6 + {^1/_4}\,Bo(OH)_3$					
V = 1	300	563,3	50,2	200 (4)	100 (2)
V = 2	600	530,0	21,9	775 (8)	87,6 (4)
V = 4	1200	478,0	8,82	141 (16)	70,4 (8)
V = 8	2400	424,0	3,58	114 (32)	57,2 (16)
$^1/_2\,C_6H_{14}O_6 + {^1/_6}\,Bo(OH)_3$					
V = 1	300	5236	42,8	257 (6)	85,6 (2)
V = 2	1200	450,0	7,62	183 (24)	60,8 (8)
$^1/_2\,C_6H_{14}O_6 + {^1/_8}\,Bo(OH)_3$					
V = 1 (*)	400	561,3	37,4	299 (8)	74,8 (2)
V = 2 (*)	800	528,2	16,3	262 (16)	65,6 (4)
V = 4	1600	481,6	6,76	216 (32)	54,0 (8)

(*) Una piccola quantità di dulcite si trovò cristallizzata sugli elettrodi.

Il fenomeno che presenta la conducibilità molecolare dell'acido borico μ'_{υ} in presenza della dulcite è qualitativamente comparabile a quello che si ha colla mannite. La conducibilità μ'_{υ} è una funzione della quantità di dulcite aggiunta, nel senso che ove questa quantità è maggiore, maggiore è pure il valore delle conducibilità elettrica. Inoltre i valori di μ'_{υ} vanno diminuendo coll' aumentare della diluizione. Come ho fatto per la mannite, ho costruito le curve il cui andamento è rappresentato nella seguente figura, portando sopra un sistema di assi, come ascisse, i volumi υ, cioè i volumi in litri, nei quali è contenuta una grammimolecola di acido borico, e che nel quadro precedente si trovano segnati fra parentesi accanto ai corrispondenti valori di μ'_{υ}, e come ordinate le conducibilità molecolari μ'_{υ} riunendo poi con tratti di linea i punti i quali si riferiscono ad una medesima soluzione nelle differenti diluizioni sperimentate.

" La differenza più notevole che si riscontra fra la conducibilità elettrica delle soluzioni di acido borico, alle quali vennero aggiunte la mannite ovvero la dulcite, appare manifesta allorchè si cerca di determinare le quantità molecolari della dulcite e dell' acido borico, le quali, in rispetto alla conducibilità elettrica, reciprocamente si equivalgono. Ho riunito perciò nella seguente tabella, come feci per la mannite, valori di μ'_4 ed μ''_4, cioè le

conducibilità molecolari dell' acido borico e della dulcite, l' una sostanza in presenza dell'altra, per un volume $v = 4$. Accanto ai valori di μ'_4 ed μ''_4 ho poi segnato, immediatamente nella colonna successiva, rispettivamente le quantità molecolari q'' e q' di dulcite e di acido borico in rispetto all'altra delle due sostanze posta uguale ad uno.

$(Bo(OH)_3 + C_6H_{14}O_6$	μ'_4	q''	μ''_4	q'
$1\ Bo(OH)_3 + {}^1/_4\ C_6H_{14}O_6$	35,0	0,25	185	4
$1\ Bo(OH)_3 + {}^1/_6\ C_6H_{14}O_6$	24,5	0,166	210	6
$1\ Bo(OH)_3 + {}^1/_8\ C_6H_{14}O_6$	19,4	0,125	233	8
$1\ Bo(OH)_3 + {}^1/_{10}\ C_6H_{14}O_6$	17,2	0,1	256	10
$1\ Bo(OH)_3 + {}^1/_3\ C_6H_{14}O_6$	46,0	0,333	172	3
$1\ Bo(OH)_3 + {}^2/_3\ C_6H_{14}O_6$	83,6	0,666	138	1, 5
${}^1/_2\ Bo(OH)_3 + {}^1/_2\ C_6H_{14}O_6$	117	1	117	1
${}^1/_4\ Bo(OH)_3 + {}^1/_2\ C_6H_{14}O_6$	200	2	87,6	0, 5
${}^1/_6\ Bo(OH)_3 + {}^1/_2\ C_6H_{14}O_6$	265?	3	79?	0, 333
${}^1/_8\ Bo(OH)_3 + {}^1/_2\ C_6H_{14}O_6$	315	4	65,6	0, 25

L'influenza di una variabile quantità di dulcite sulla conducibilità elettrica molecolare dell' acido borico, si può rappresentare graficamente portando sopra un sistema di assi come ascisse le quantità di dulcite q'', e come ordinate i corrispondenti valori di μ'_4; così la conducibilità elettrica molecolare riferita alla dulcite, per differenti quantità di acido borico, si può rappresentare graficamente portando come ascisse i valori di q', e come ordinate i corrispondenti valori μ''_4. Se la costruzione delle due curve viene fatta sullo stesso sistema di assi, come è indicato nella

figura, potremo determinare quali sono le quantità q' e q'' le quali corrispondono ad uno stesso valore $\mu'_4 = \mu''_4$, cioè a dire quali sono le quantità molecolari di acido borico e dulcite, le quali, in rispetto alla conducibilità elettrica, si equivalgono. Il risultato di questo calcolo è che queste quantità non stanno nel rapporto $a^3 : a$, quale fu trovato per la mannite, e per conseguenza non si può ammettere nelle soluzioni di dulcite ed acido borico l'esistenza costante di una unica combinazione formata da tre molecole di acido borico per ogni molecola di dulcite.

Nel seguente quadro si trovano sotto q' determinate quantità molecolari di acido borico; sotto q'' le rispettive quantità di dulcite le quali corrispondono ad una stessa conducibilità $\mu'_4 = \mu''_4$ sulle due curve; nella seguente colonna si trovano i valori di questa conducibilità; e finalmente nella quarta colonna si trovano i valori di $\sqrt[3]{q'}$.

q'	q''	$\mu'_4=\mu''_4$	$\sqrt[3]{q'}$	q'	q''	$\mu'_4=\mu''_4$	$\sqrt[3]{q'}$
0,50	0,75	88	0,79	5,0	1,96	197	1,71
1,5	1,20	138	1,14	6,0	2,15	210	1,81
2,0	1,37	152	1,26	8,0	2,51	233	2,00
3,0	1,60	172	1,44	10,0	2,87	256	2,16
4,0	1,80	185	1,58				

Come si vede i valori di q'' e $\sqrt[3]{q'}$, fatta eccezione per i primi tre termini, dove la coincidenza non è però molto soddisfacente, mostrano delle notevoli differenze.

Una discussione dei risultati ottenuti difficilmente condurrebbe poi a delle conclusioni sicure, giacchè, data nelle soluzioni studiate l'esistenza di più combinazioni, è impossibile conoscere, nelle condizioni sperimentate, il grado di dissociazione di ciascuno degli elettroliti nelle differenti soluzioni, non meno che nelle differenti diluizioni.

Leipzig, II Chem. Lab. Marzo 1890.

Sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido borico in presenza degli alcoli polivalenti.

Nota di GAETANO MAGNANINI.

Nelle mie precedenti comunicazioni (1) ho fatto vedere come la conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido borico venga notevolmente aumentata dalla presenza della mannite e della dulcite, ed accennai ancora come un tale aumento avesse luogo anche in presenza di altri alcoli polivalenti. Lo scopo di questa Nota è di accennare, a questo riguardo, al comportamento della glicerina e della eritrite ; questa ricerca , estesa ad un numero considerevole di sostanze contenenti ossidrili, è stata interrotta dal sopraggiungere della fine del semestre (2); ma verrà certamente proseguita.

Glicerina

Gli aumenti che subisce la conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido borico, in presenza di variabili quantità di glicerina, sono, se si confrontano con quelli che hanno luogo in presenza della mannite e della dulcite , assai piccoli , talmente che, in questo caso, la conducibilità elettrica propria all'acido borico non si può a priori trascurare. Tuttavia il carattere del fenomeno è lo stesso, nel senso che la conducibilità molecolare dell' aeido borico è tanto maggiore, quanto maggiore è la quantità di glicerina contenuta nella unità di volume. Al solo scopo di far vedere questo fatto ho riunito nel seguente specchietto alcune delle misure eseguite, collocando nella prima colonna le quantità (numero di grammimolecole) di glicerina ed acido borico contenute in un litro di soluzione , i valori v indicano nelle differenti diluizioni i volumi, in litri, nei quali è contenuta la grammimolecola dell' a-

(1) Vedi Rendiconti R. Accademia dei Lincei 1890 e Gazz. Chim. 1890.

(2) Questo lavoro è stato eseguito nel II laboratorio chimico della Univer sità di Lipsia.

cido borico; sotto μ_υ ho dato direttamente le conducibilità molecolari dell'acido borico rispettive. Le differenti quantità di glicerina sono state misurate volumetricamente servendomi di una soluzione fondamentale $5\ C_3H_8O_3 = 1L$, il cui titolo era stato fissato determinando il peso specifico di una soluzione più concentrata e diluendo poi convenientemente. Il peso specifico della soluzione $5C_3H_8O_3 = 1L$ così diluita è stato poi trovato $= 1,1077$ a $13,^o3$ e la conducibilità elettrica corrispondeva ad $a=540$ per $W=6000$, essendo la capacità del vaso di misura 116,6, ed alla temperatura di 25° alla quale si riferiscono anche le seguenti misure.

$1C_3H_8O_3+1Bo(OH)_3$	μ_υ	$2C_3H_8O_3+1Bo(OH)_3$	μ_υ	$2C_3H_8O_3+{}^1/_2Bo(OH)_3$	μ_υ
$\upsilon = 1$	11, 8	$\upsilon = 1$	14, 0	$\upsilon = 2$	16, 4
$\upsilon = 2$	9, 63	$\upsilon = 2$	13, 5	$\upsilon = 4$	19, 0
$\upsilon = 4$	8, 50	$\upsilon = 4$	13, 5	$\upsilon = 8$	19, 8
${}^1/_2C_3H_8O_3+1Bo(OH)_3$		$2C_3H_8O_3+{}^1/_4Bo(OH)_3$		$2C_3H_8O_3+{}^1/_{10}Bo(OH)_3$	
$\upsilon = 1$	10, 9	$\upsilon = 4$	25, 4	$\upsilon = 10$	48, 0
$\upsilon = 2$	8, 10	$\upsilon = 8$	28, 6	$\upsilon = 20$	61, 0
$\upsilon = 4$	7,08(?)	—	—	—	—

Eritrite

La conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido borico viene aumentata dalla presenza della eritrite maggiormente di quello che non avvenga colla glicerina; un tale aumento però è ben lungi dall' essere paragonabile a quelli che si hanno colla mannite e colle dulcite. È così per esempio che per le soluzioni le quali contengono una molecola di acido borico ed una molecola di questi alcoli in un volume di due litri, le conducibilità elettriche molecolari (1) dell'acido borico hanno i seguenti valori:

per la *Glicerina* $\mu = 9,63$	per la *mannite* $\mu = 133$
per la *Eritrite* $\mu = 16,8$	per la *dulcite* $\mu = 139$

(1) Moltiplicate per 10^2.

Il fenomeno che presentano le conducibilità elettriche molecolari dell'acido borico per aggiunta della eritrite è qualitativamente paragonabile a quello che presentano per aggiunta della mannite e della dulcite: queste conducibilità diminuiscono coll'aumentare del volume e sono una funzione della quantità di eritrite aggiunta. In queste soluzioni esiste dunque almeno una combinazione (elettrolito) la quale viene dissociata dall'acqua. Per dare un'idea del fenomeno ho riunito in un quadro le misure fatte.

L'eritrite adoperata, in bellissimi cristalli, proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum, ed aveva una conducibilità elettrica espressa da W = 5000 ed a = 550 per una soluzione contenente la grammimolecola per litro. Il vaso di misura, quello stesso che mi ha servito nelle mie esperierienze colla mannite aveva la capacità K = 117,0.

Nel seguente quadro, analogo a quello dato per la mannite e la dulcite, V indicano in litri i volumi nei quali sono contenute in grammi le quantità di acido borico e di eritrite indicate; sotto λ si trovano, moltiplicate per 10^2 i valori delle conducibilità specifiche corrispondenti, e μ_υ' μ_υ'' sono le conducibilità molecolari riferite rispettivamente all'acido borico ed alla eritrite. Accanto ai valori di μ_υ' μ_υ'' si trovano, fra parentesi, i valori rispettivi di υ.

$1Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$	W	a	λ	μ_υ'	μ_υ''
V = 1	700	539, 8	19, 6	19, 6 (1)	19, 6 (1)
V = 2	1400	501, 4	8, 40	16, 8 (2)	16, 8 (2)
V = 4	2800	461, 5	3, 58	14, 3 (4)	14, 3 (4)
$^1/_2Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$					
V = 1	1000	520, 6	2, 7	25, 4 (2)	12, 7 (1)
V = 2	2000	496, 0	5, 751	23, 0 (4)	11, 5 (2)

$^{1}/_{3}Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$	W	a	λ	μ'₀	μ''₀
V = 1	1000	494, 0	11, 4	34, 2 (3)	11, 4 (1)
V = 2	2000	481, 0	5, 4	32, 4 (6)	10, 8 (2)
$1Bo(OH)_3 + ^{1}/_{2}C_4H_{10}O_4$					
V = 1 (*)	1000	558, 8	14, 8	14, 8 (1)	29, 6 (2)
V = 2	2000	499, 4	5, 83	11, 6 (2)	23, 3 (4)
$^{3}/_{4}Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$					
V = 1	1000	580, 4	16, 2	21, 5 (1,33)	16, 2 (1)
V = 2	2000	552, 3	7, 22	19, 2 (2,66)	14, 4 (2)
$^{2}/_{3}Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$					
V = 1	1000	567, 3	15, 3	23, 0 (1,5)	15, 3 (1)
V = 2	2000	542, 4	6, 93	20, 8 (3)	13, 8 (2)
$1Bo(OH)_3 + ^{2}/_{3}C_4H_{10}O_4$					
V = 1 (*)	1000	590, 2	16, 8	16, 8 (1)	25, 2 (1,5)
V = 2	2000	539, 2	6, 84	13, 2 (2)	20, 5 (3)
$1Bo(OH)_3 + ^{3}/_{4}C_4H_{10}O_4$					
V = 1 (*)	1000	596, 2	17, 2	17, 2 (1)	22, 9 (1,33)
V = 1, 5	1000	474, 2	10, 5	15, 7 (1, 5)	21, 0 (2,00)
V = 2	2000	554, 8	7, 28	14, 5 (2)	19, 3 (2,66)
$1Bo(OH)_3 + ^{1}/_{3}C_4H_{10}O_4$					
V = 1, 5	2000	556, 3	7, 33	11, 0 (1, 5)	33, 0 (3)
V = 2	2000	454, 5	4, 87	9, 7 (2)	29, 2 (6)

(*) Una piccola quantità dell'acido borico si trovò cristallizzata sugli elettrodi.

Da questi risultati, tentando di determinare il rapporto secondo il quale l'acido borico e l'eritrite si combinano nell'elettrolito che si forma, si vede che la conducibilità elettrica propria all' acido borico, non si può *a priori* trascurare di fronte a quella delle soluzioni studiate. Senza dare perciò molto significato a questo calcolo io riunisco in questo specchietto i valori di μ_υ' e μ_υ'' per un volume $\upsilon = 2$, segnando accanto sotto q'' e q' le quantità molecolari rispettivamente di eritrite ed acido borico poste quelle di acido borico ed eritrite eguali ad uno, per le differenti soluzioni.

	μ_2'	q''	μ_2''	q'
$1Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$	16, 8	1	16, 8	1
$^1/_2Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$	25, 4	2	11, 5	0, 5
$^1/_3Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$	35, 0	3	10, 8	0, 33
$1Bo(OH)_3 + {}^1/_2C_4H_{10}O_4$	11, 6	0, 5	29, 6	2
$^3/_4Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$	20, 0	1, 33	14, 4	0, 75
$^2/_3Bo(OH)_3 + 1C_4H_{10}O_4$	22, 0	1, 5	13, 8	0, 66
$1Bo(OH)_3 + {}^2/_3C_4H_{10}O_4$	13, 2	0, 66	24, 0	1, 5
$1Bo(OH)_3 + {}^3/_4C_4H_{10}O_4$	14, 5	0, 75	21, 0	1, 33
$1Bo(OH)_3 + {}^1/_3C_4H_{10}O_4$	9, 75 !	0, 33	35, 0	3

Uno sguardo a questo specchietto fa scorgere come le medesime quantità q'' e q' di eritrite e di acido borico dieno origine approssimativamente ad uno stesso valore per μ_υ' e μ_υ'', dal che si sarebbe tentati ad ammettere nelle soluzioni studiate l' esistenza di una combinazione della eritrite e dell'acido borico molecola per molecola. La coincidenza è però solamente approssimativa e l'esistenza di una tal combinazione è ben lungi dall'essere dimostrata. In ogni modo il fenomeno è assai differente da quello che presentano la mannite e la dulcite, dove le medesime quantità q'' e q' danno luogo a valori differentissimi per μ_υ' e μ_υ''.

Influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido tartrico.

Nota di GAETANO MAGNANINI.

L'influenza che gli alcoli poliatomici esercitano sulla conducibilità elettrica delle soluzioni di ácido borico (1) mi ha spinto a studiare l' influenza dell' acido borico sulla conducibilità elettrica degli ossiacidi, allo scopo di vedere se la conducibilità di questi elettroliti venga aumentata. Una prova fatta coll' acido lattico, e le misure fatte col tartrico, delle quali dò comunicazione in questa Nota, mi hanno dimostrato che realmente un tale aumento ha luogo, e la nuova conducibilità elettrica è notevolmente superiore alla prima.

La purezza dell' acido tartrico adoperato è stata constatata determinandone la costante k di dissociazione. Adoperando il recipiente di misura da me usato altrove (2) della capacità=116,8, ho ottenuto così, indicando con υ il volume in litri il quale contiene la grammi-molecola dell'acido tartrico, con $\mu\upsilon$ la sua conducibilità molecolare, con m il rapporto $\frac{\mu\upsilon}{\mu\infty}$ (3), e con k il valore $\frac{m^2}{(1-m)\upsilon}$:

υ	W	*a*	μ_υ	100*m*	100*k*
8, 79	40	554, 8	31, 9	8, 96	0, 100
17, 6	80	633, 8	44, 4	12, 4	0, 099
35, 2	80	544, 3	61, 3	17, 2	0, 100
70, 3	100	503, 4	83, 2	23, 4	0, 101

(1) Vedi le mie comunicazioni precedenti fatte nei Rendiconti dell' Accademia dei Lincei 1890 e nella Gazz. Chim. 1890.

(2) Loco citato.

(3) $\mu\infty = 356$.

Le conducibilità elettriche delle soluzioni di acido tartrico in presenza di acido borico non si possono però, eccezione fatta per le soluzioni molto diluite, determinare con l' ordinario recipiente di misura, giacchè queste conducibilità hanno dei valori troppo grandi e l'impiego del telefono riesce impossibile. A questo scopo mi sono servito di un recipiente a resistenza maggiore formato di un tubo ad U in ciascuna delle branchie del quale era fissata quale elettrodo una lamina arrotolata di platino verticalmente. La sua capacità corrispondeva a W = 1000 ed a = 438,2 per una soluzione di KCl $^1/_{50}$ N, da cui si calcola il valore *3325*. Due determinazioni della costante di dissociazione dell' acido tartrico adoperato, fatte con questo recipiente di misura diedero questo risultato:

υ	W	a	μ_υ	$100m$	$100k$
2	500	529, 7	15, 0	4, 21	0, 093
6	1000	572, 0	26, 6	7, 48	0, 100

Le determinazioni delle conducibilità elettriche delle soluzioni di acido tartrico in presenza dell' acido borico si trovano riunite nel seguente quadro. V indicano, in litri, i volumi i quali contengono, in grammi, le quantità molecolari indicate per ogni soluzione; W ed a indicano, come al solito, le resistenze intercalate e la parte del ponte (1), in millimetri, relativa; sotto λ si trovano calcolate le conducibilità specifiche delle rispettive soluzioni, e sotto μ_υ le conducibilità molecolari dell' acido tartrico. Accanto ai valori di μ_υ si trovano nell'ultima colonna quelli di υ

$^1/_{25}C_4H_6O_6 + ^1/_2Bo(OH)_3$	W	a	λ	μ_υ	υ
V = 1	1000	571, 1	4, 42	110	25
V = 1, 5	1000	468, 4	2, 92	109	37, 5

(1) Della lunghezza di 1 metro.

$^{1}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{2}/_{3}Bo(OH)_3$	W	a	λ	μ_v	v
V = 1	1000	588, 0	4, 74	118	25
V = 1, 5	1000	486, 0	3, 14	118	37, 5
$^{2}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{2}/_{3}Bo(OH)_3$					
V = 1	500	557, 8	8, 37	104	12, 5
V = 1, 5	500	451, 3	5, 46	102	18, 7
V = 4, 5	2000	523, 2	1, 82	102	56, 3
$^{4}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{2}/_{3}Bo(OH)_3$					
V = 1	200	479, 7	15, 2	95, 0	6, 25
V = 1, 5	400	541, 2	9, 79	91, 7	9, 38
V = 4, 5	1000	478, 2	3, 01	84, 6	28, 2
V = 13, 5	3000	518, 6	1, 19	100	84, 4
$^{8}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{2}/_{3}Bo(OH)_3$					
V = 1	100	457, 7	28, 0	87, 5	3, 13
V = 1, 5	200	519, 6	17, 9	83, 9	4, 68
V = 4, 5	1000	613, 2	5, 26	74, 0	14, 1
$^{15}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{2}/_{3}Bo(OH)_3$					
V = 1	100	591, 7	48, 1	80, 0	1, 67
V = 1, 5	100	482, 5	30, 9	77, 2	2, 50
V = 4, 5	450	545, 0	8, 84	66, 2	7, 50
V = 13, 5	1350	541, 3	2, 90	65, 2	22, 5

$^{10}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{2}/_{3}Bo(OH)_3$	W	a	λ	μυ	υ
V = 1	100	507, 4	34, 2	85, 5	2, 50
V = 1, 5	150	497, 1	21, 8	81, 7	3, 75
V = 4, 5	450	460, 9	6, 31	71, 0	11, 3
V = 13, 5	1350	469, 3	2, 18	73, 5	33, 7
V = 40, 5	4050	550 (?)	1, 00	101	101
$^{12}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{2}/_{5}Bo(OH)_3$					
V = 1	100	546, 0	40, 0	83, 3	2, 08
V = 1, 5	150	536, 7	25, 6	80, 0	3, 12
V = 4, 5	450	498, 4	7, 33	68, 8	9, 38
V = 13, 5	1350	499, 4	2, 45	69, 0	28, 1
V = 40, 5	4050	575 (?)	1, 11	93, 7	84, 4
$^{15}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{1}/_{3}Bo(OH)_3$					
V = 1	100	539, 3	38, 8	64, 7	1, 67
V = 1, 5	150	528, 7	24, 8	62, 0	2, 50
V = 4, 5	450	495, 0	7, 22	54, 2	7, 50
V = 13, 5	1350	515, 0	2, 61	58, 5	22, 5
V = 40, 5	4050	605 (?)	1, 25	84, 6	67, 5
$^{10}/_{25}C_4H_6O_6 + ^{1}/_{20}Bo(OH)_3$					
V = 1	300	536, 7	12, 8	31, 7	2, 5
V = 1, 5	450	546, 3	8, 85	33, 2	3, 75
V = 4, 5	1350	599, 7	3, 69	41, 5	11, 2

$^{15}/_{25}C_4H_6O_6 + {}^1/_4Bo(OH)$					
V = 1	100	508, 5	34, 3	57, 2	1, 67
V = 1, 5	150	499, 0	22, 1	55, 2	2, 50
V = 4, 5	450	473, 2	6, 62	49, 6	7, 50
V = 13, 5	1350	506, 4	2, 52	56, 6	22, 5
$^{15}/_{25}C_4H_6O_6 + {}^1/_{10}Bo(OH)_3$					
V = 1	100	395, 6	21, 7	36, 1	1, 67
V = 1, 5	150	399, 1	14, 7	36, 8	2, 50
V = 4, 5	450	416, 2	5, 26	39, 5	7, 50
V = 13, 5	1350	489, 0	2, 35	53, 0	22, 5
$^{15}/_{25}C_4H_6O_6 + {}^1/_6Bo(OH)_3$					
V = 1	100	460, 7	28, 4	47, 3	1, 67
V = 5	500	446, 0	5, 34	44, 5	8, 35
V = 15	1500	505, 4	2, 26	56, 5	25, 0

L'influenza di una variabile quantità di acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni di acido tartrico a differenti diluizioni, si può rappresentare graficamente portando sopra un sistema di assi come ascisse i volumi v e come ordinate le conducibilità μ_v del quadro precedente. Nella seguente figura poi si trova anche disegnata la curva della conducibilità elettrica dell'acido tartrico, dove dunque la quantità di acido borico aggiunto è eguale a zero. Accanto a ciascuna delle linee si trova indicato il numero delle molecole di acido borico aggiunto per ogni molecola dell'acido tartarico.

Osservando l' andamento delle linee di questa figura si osserva che questo è, prima di tutto, regolare. La conducibilità elettrica è una funzione costante della quantità di acido borico aggiunto

e quanto maggiore è questa quantità tanto maggiore è il valore della conducibilità della soluzione. È notevole inoltre l'andamento delle curve le quali sono ordinariamente concave verso l' alto.

Questo dimostra che nelle soluzioni di acido tartrico in presenza di acido borico, deve esistere almeno una combinazione delle due sostanze, la quale viene decomposta dall' acqua. Quando la soluzione è sufficientemente concentrata, la variazione della conducibilità μ_0 per effetto di questa decomposizione è superiore a quella che ha luogo per il solo effetto dell'aumento di volume dell'acido tartrico e dell' elettrolito non decomposto ed in questo caso la curva discende; quando invece la quantità della combinazione (o delle combinazioni) è sufficientemente piccola, l'aumento della conducibilità μ_0 per effetto dell'aumento di volume dell'acido tartrico, prevale e la curva sale. Evidentemente poi tutte le curve tendono a riunirsi in uno stesso punto il quale rappresenta la conducibilità molecolare delle soluzioni di acido tartrico per un volume molto grande, dove dunque, in conseguenza della legge di Guldberg e Waage, la combinazione è completamente dissociata.

Ricerche sul gruppo del Pirazolo.

Sintesi del Pirazolo.

Nota VI del Dott. L. BALBIANO.

(Giunta il 9 Giugno 1890).

Ne la prima memoria (1) sui pirazoli N-sostituiti accennavo che il pirazolo, questo nucleo importante di una serie di composti che vanno aumentando di giorno in giorno di numero, potrebbe essere isolato, e queste parole m'erano suggerite dalla lettura della breve nota (2) del Dott. T. Curtius sulla diamide od idrazina, pubblicata alcuni mesi prima. Se infatti l' epicloridrina reagisse su questo composto come sulle idrazine monosostituite della serie aromatica, si dovrebbe arrivare al nucleo pirazolo. Nel Gennajo dell' anno passato il Dott. Curtius (3) pubblicò le sue belle ricerche dettagliate sull' idrazina, e fin d' allora volevo occuparmi dello studio della reazione sull' epicloridrina , ma altra serie di lavori , pure concernenti il gruppo del pirazolo, ai quali attendevo, mi costrinse a rimandare a quest'anno accademico tale studio. Nel frattempo dietro suggerimento del Curtius, Ed. Buchner studiava il comportamento dell'etere diazoacetico sugli eteri degli acidi non saturi (4), e dall'azione del diazoacetato di metile sull'etere metilico dell'acido acetilendicarbonico

$$CH^3\text{-}CO^2-C \equiv C-CO^2\text{-}CH^3$$

ottenne l'etere di un acido $C^3HN^2(CO^2CH^3)^3$ che chiamò acetilendicarbodiazoacetico, il quale convertito nell' acido corrispondente , questi per riscaldamento a 230-240^0 eliminava anidride carbonica, e dava il composto $C^3H^4N^2$ del quale però, mediante il metodo

(1) Rendic. Ac. d. Lincei. 1888.
(2) Berl. Berich. T. 20, p. 1632.
(3) Jour. für prak. Chem. 1889, p. 27.
(4) Berl. Berich. T. 21, p. 2637 e T. 22, p. 842.

crioscopico non poteva determinare con sufficiente approssimazione la grandezza molecolare. Nell' ottobre (1) ora scorso il Buchner ripigliava l' esame di questa sostanza, ne stabiliva la grandezza molecolare mediante la densità del vapore, e confrontandone lo proprietà con quelle della gliossalina di Japp, veniva ad emettere l'idea che questo nucleo dell' acido tribasico poteva essere il pirazolo

```
HC—CH
 ||   ||
HC   N
  \ /
   N
   ·
   H
```

Arrivata a tal punto la quistione ho creduto necessario di studiare l' azione della diamina sull' epicloridrina, da una parte per generalizzare la reazione della formazione dei pirazoli coll' epicloridrina, dall' altra per decidere se il composto ottenuto dal Buchner sia veramente il pirazolo. In questa nota rendo conto delle esperienze fatte.

Partendo dalla glicocolla ho preparato l' etere diazoacetico, e siccome a me non interessava avere quest' etere purissimo, così tralasciai il trattamento dell'etere greggio a piccole porzioni coll'idrato baritico e successiva distillaziono in corrente di vapore. L'etere greggio fu convertito direttamente in sale sodico dell'acido triazoacetico, senza notare una grande differenza di rendita da quella ottenuta dal Curtius.

Dal sale sodico si ebbe l'acido triazoacetico che decomposto con acido solforico dette il solfato d' idrazina; da questi mediante l'idrato potassico ottenni l'idrato d'idrazina bollente a 119°, col quale feci l'esperienza coll'epicloridrina.

La reazione fra epicloridrina ed idrato d'idrazina avviene a freddo con grande svolgimento di calore ed in prima fase si compie

(1) Berl. Berich. T. 22, p. 2165.

secondo la seguente equazione, comune alle idrazine sostituite che ho finora studiate:

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \mid >O \\ CH \\ \mid \\ CH^2Cl \end{array} + 2H^4N^2H^2O = \begin{array}{l} CH^2 \\ \mid >O \\ CH \\ \mid \\ CH^2-N^2H^3H^2O \end{array} + N^2H^4HCl + H^2O$$

Propendo a credere che l'acqua dell'idrato entri ancora nella molecola del composto di sostituzione, per la grande difficoltà che s'incontra, come si vedrà in seguito, ad eliminare acqua per convertirlo in pirazolo.

La seguente esperienza dimostra quantitativamente la reazione. Gr. 5 di epicloridrina sciolti in 50 gr. di alcole assoluto, ed addizionati di gr. 5,4 di idrato di idrazina vennero bolliti a ricadere per 5 ore; coll'ebollizione si separa sul fondo del matraccio una goccia oleosa che col raffreddamento si solidifica e che è cloridrato d'idrazina. Dalla soluzione si separa ancora col raffreddarsi una piccola quantità dello stesso cloridrato cristallizzato. Il cloridrato ricavato pesa gr. 3,5 mentre l'equaziono soprascritta per le quantità suindicate d'ingredienti ne richiede gr. 3,7. Per controprova il cloridrato d'idrazina venne convertito coll'aldeide benzoica in benzalazina e questa disseccata sull'acido solforico pesava gr. 10,2 mentre la teoria per gr. 3,5 di cloridrato richiede gr. 10,6 di benzalazina.

La soluzione alcoolica evaporata lascia per residuo uno sciroppo giallo solubile nell'acqua, il cui colore s'incupisce all'aria, e dal quale non potei separare nulla di definito. Che in questo sciroppo si trovi il composto $\underset{\diagdown O \diagup}{CH^2-CH}-CH^2N^2H^3$ lo deduco dal fatto che la soluzione cloridrica del medesimo riduce fortemente anche a freddo il cloruro platinico.

Ho tentato diverse vie per eliminare acqua da questo composto e trasformarlo, con perdita di idrogeno, nel pirazolo in modo da avere un discreto rendimento, ma i diversi tentativi sempre mi condussero a risultati non molto felici. Ho adoperato come disidratante l'acido solforico, il cloruro di zinco, il solfato acido di

potassio, ma la quantità di pirazolo è sempre stata piccolissima, resinificandosi la maggior parte del composto.

Il miglior procedimento è stato il seguente:

gr. 10,8 di idrato di idrazina vengono addizionati di gr. 10 di epicloridrina e tosto il recipiente viene unito ad un refrigerante a ricadere. Dopo 3 a 4 minuti la reazione avviene violenta senza aiuto di calore e l'epicloridrina si scioglie completamente. Calmata la reazione si riscalda a bagno maria per 25 a 30 minuti, indi, lasciato raffreddare il liquido giallognolo, vi si aggiunge 10 a 12 grammi di cloruro di zinco in polvere, e si continua il riscaldamento a bagno maria per un'ora. La massa giallo-bruna, peciosa, che si ottiene, addizionata di 3 a 400 cc. di acqua viene distillata in forte corrente di vapor d'acqua. Col vapor d'acqua distilla la piccola quantità di pirazolo che si è formato assieme ad un po' di ammoniaca. Si precipita tanto il pirazolo, quanto l'ammoniaca con cloruro mercurico, e si sospende la distillazione col vapore, quando il distillato non s' intorbida più colla soluzione mercurica. Il composto bianco che si precipita è una miscela di composto mercurico del pirazolo e di composti ammoniacali del mercurio. Operando nelle condizioni descritte si ottiene gr. 4,4 di precipitato mercurico disseccato nel vuoto su acido solforico. Invece, se dopo l'aggiunta di cloruro di zinco si fa bollire a ricadere a fuoco diretto la rendita è un po' minore. Dalle stesse quantità si ottenne solo gr. 4 di precipitato mercurico secco. Minore ancora è la rendita se compiuta la reazione a freddo, si riscalda a ricadere a fuoco nudo per 4 ore senza l' aggiunta di cloruro di zinco. In queste condizioni si ebbero appena gr. 1,9 di precipitato mercurico.

Il composto mercurico, sospeso nell' acqua, è decomposto con idrogeno solforato, e la soluzione dei cloridrati di ammoniaca e di pirazolo, concentrata a bagno maria, fino a cristallizzazione, indi decomposta con soluzione concentrata (40 %) di idrato potassico ed estratto il pirazolo con etere. Distillato l'etere rimane un residuo liquido incoloro che tosto si rappiglia in una massa cristallina formata da aghi.

L'analisi di questo composto conduce ai seguenti risultati:

I. gr. 0,1975 sostanza seccata sul cloruro di calcio diedero gr. 0,382 di CO^2 e gr. 0,1063 di H^2O;

II. gr. 0,1323 diedero $V^{760,8\,mm}_{17^0}$ cc. 46,5 di azoto

Da questi dati si calcola la composizione centesimale seguente:

	trovato	calcolato per $C^3H^4N^2$
C	52,65	52,94
H	5,97	5,88
N	40,99	41,17

Il pirazolo cristallizza in begli aghi duri, bianchi, facilmente solubili nell' acqua fredda e la soluzione ha reazione neutra. Si scioglie pure nell'alcool e nell' etere; possiede un odore debole di piridina. Fonde in un liquido incoloro alla temperatura di 69,5—70° e bollo alla pressione di mm. 757,9 a 0° alla temperatura di 186°,-188°.

La determinazione del punto di ebollizione venne fatta coll'apparecchio di Siwoloboff.

La soluziono acquosa, anche molto diluita, dà un precipitato bianco col sublimato, ed un precipitato bianco quasi insolubile nell'acqua calda col nitrato di argento ammoniacale.

Le proprietà del pirazolo dall' epicloridrina coincidono perfettamente col composto ottenuto dal Buchner e lo studio seguente del cloroplatinato e del picrato non fa che confermare l'identità dei due composti.

Cloroplatinato del pirazolo $(C^3H^4N^2HCl)^2PtCl^4 \,.\, 2H^2O$.

Aggiungendo ad una soluzione cloridrica concentrata di pirazolo, una soluzione di cloruro platinico, precipita il cloroplatinato di pirazolo in begli aghi giallo-rossi. Questo cloroplatinato è solubile nell'acqua specialmente a caldo, e pure nell'alcool. Contiene 2 mol. di acqua di cristallizzazione che perde alla temperatura di 100° oppure lentamente nel vuoto sull'acido solforico.

Difatti: gr. 0,2792 di sale asciutto all'aria perdettero a 100°; gr. 0,0174 di acqua e diedero alla calcinazione gr. 0,0934 di platino;

ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato
H^2O	6,30	6,19
Pt	35,67	35,64

Se il cloroplatinato disseccato viene riscaldato in tubetto di vetro sottile alla temperatura di 205° cambia colore, da giallo rosso passa ad una colorazione giallo-paglierina e rimane ancora inalterato alla temperatura di 250°. Ad una temperatura più elevata si decompone senza fondere. Il cambiamento di colore è accompagnato dall' insolubilità del composto nell' acqua. Ho studiato quantitativamente la trasformazione ed ho stabilito che ha luogo eliminazione di acido cloridrico come nel caso del cloroplatinato di piridina.

Infatti: gr. 0,1926 di cloroplatinato di pirazolo seccati all' aria perdettero alla temperatura di 100° gr. 0,0124 di H^2O. Tenuti per alcune ore alla temperatura di 100° il loro peso rimase invariabile; riscaldati successivamente alla temperatura di 200 210° perdettero dapprima rapidamente, lentamente le ultime porzioni, gr. 0,0485 di acido cloridrico.

Calcolando da questi dati il percentuale di perdita si ha:

	trovato	calcolato $(C^3H^4N^2HCl)^2PtCl^4\ 2H^2O$
$2H^2O$	6,43	6,19
		calcolato per $(C^3H^4N^2HCl)^2PtCl^4$—4HCl
4HCl	26,91	26,77

Il composto $\left.\begin{matrix} C^3H^3N^2 \\ C^3H^3N^2 \end{matrix}\right\rangle PtCl^2$ così ottenuto è una polvere giallo-chiara insolubile nell'acqua che riscaldata ulteriormente si decompone senza fondere.

All'analisi diede il risultato seguente:

gr. 0,122 di sostanza bruciata con calce e carbonato sodico richiesero cc. 6,1 di soluz. $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento;

ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato
Cl	17,75	17,78

Il fatto che le prime porzioni di acido cloridrico si eliminano

rapidamente fa dubitare che moderando opportunamente la temperatura si possa ottenere il composto $(C^3H^4N^2)PtCl^4$ analogo al composto di Anderson nella serie piridinica.

Picrato del pirazolo $C^3H^4N^2.C^6H^2(NO^2)^3OH$.

Si òttiene versando una soluzione eterea di pirazolo in una soluzione eterea di acido picrico. Cristallizza in begli aghetti gialli che fondono alla temperatura di 159-160°, È poco solubile nell'acqua fredda, solubile nell'acool.

All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2163 sostanza secca sull'acido solforico diedero Azoto cc. 44, 756,8, 17°

	trovato	calcolato
N	23,57	23,56

Da quanto ho esposto risulta chiaramente:

1° La seconda fase della reazione fra epicloridrina ed idrazina, cioè eliminazione di acqua e di idrogeno ha luogo benchè in quantità limitata, e genera il pirazolo secondo l'equazione generale:

$$\underset{\diagdown\, O \,\diagup}{CH^2-CH}-CH^2Cl + 2H^4N^2H^2O = C^3H^4N^2 + H^4N^2HCl + 3H^2O + H^2$$

L'idrogeno non si svolge libero, ma trasforma una quantità corrispondente di cloridrato d'idrazina in cloruro di ammonio.

2° Il pirazolo ottenuto è identico al nucleo dell' acido acetilendicarbodiazoacetico del Buchner.

Messina R. Università.

Ricerche sul gruppo del pirazolo.
Sopra alcuni derivati dell'1-fenilpirazolo.

Nota VII del Dott. L. BALBIANO.

(Giunta il 9 giugno 90).

Nella nota sui derivati bromurati del 1-fenilpirazolo (1) mi proponevo di instituire delle esperienze per stabilire la posizione degli atomi di bromo in questi composti sostituiti, perciò ho proseguito lo studio in questa direzione, tanto più che da saggi fatti ho motivo di credere che le idrazine disostituite diano origine, reagendo colla epicloridrina, a pirazoli N e C sostituiti. Per poter in seguito stabilire la posizione del gruppo sostituente l'idrogeno metinico del 1-fenilpirazolo ho bisogno di avere alcuni composti capisaldi di costituzione definita e tra questi hanno un'importanza speciale gli acidi 1-fenilcarbopirazolici nei quali i C-alchilo-pirazoli si convertono per ossidazione e come controllo i composti bromurati.

Per ottenere acidi 1-fenilcarbopirazolici di costituzione determinata si può partire dai diacetoni e fra questi il più appropriato è l'acetilacetone di A. Combes,

$$CH^3—CO—CH^2—CO—CH^3,$$

il quale dà colla fenilidrazina l'1-fenil(3-5)dimetilpirazolo

```
      HC—C-CH³
      ||  ||
 CH³ . C   N
        \ /
         N
         .
        C⁶H⁵
```

sulla cui costituzione non si può sollevare dubbio ammessa la chiusura a nucleo del pirazolo.

(1) Ann. chimica e farmac. 1889, p. 89.

Se questo pirazolo viene ossidato, si ha l' acido 1-fenil-(3-5)dicarbopirazolico,

```
      HC—C-COOH
        ‖  ‖
HOOC-C   N
        \ /
         N
         ·
        C⁶H⁵
```

che bromurato dà l' acido 1-fenil-(3-5)dicarbo(4)bromopirazolico:

```
      Br-C—C-COOH
         ‖  ‖
HOOC-C   N
        \ /
         N
         ·
        C⁶H⁵
```

il quale sovrariscaldato elimina anidride carbonica e dà il 1-fenil-(4)-bromopirazolo

```
BrC—CH
 ‖   ‖
HC   N
  \ /
   N
   ·
  C⁶H⁵
```

Per controprova si può bromurare direttamente il 1-fenil-(3-5) dimetilpirazolo ed il composto bromurato dà all' ossidazione lo stesso acido 1-fenil-(3-5)dicarbo(4)bromopirazolico che eliminando anidride carbonica si converte nel 1-fenil-4-bromopirazolo.

Se nello stesso modo si cimenta il pirazolo che si ottiene dal formildietilchetone (1):

```
                          O
                         //
C²H⁵-CO-CH—C
            |        \
            |         H
          CH³
```

(1) Berl. Berich. T. 22, p. 3273.

od α-propionilpropionaldeide di L. Claisen e L. Meyerowitz, cioè il 1-fenil-4-metil-5-etilpirazolo

```
 H³C-C—CH
     ||  ||
H⁵C²-C   N
      \ /
       N
       ·
      C⁶H⁵
```

si deve arrivare all' acido 1-fenil-(4-5)dicarbopirazolico ed all'1-fenil(3)bromopirazolo

Mi sono per ora occupato della prima parte del problema cioè dei derivati dell' acetilacetone e ciò grazie alla liberalità della fabbrica Meister Lucius e Brüniug di Höchst ed alla gentilezza del signor Dott. E. von Gerichten che mi regalarono l' acetilacetone, prodotto di partenza per queste ricerche. A questi signori rendo pubblicamente i più vivi ringraziamenti.

Acido 1-fenil-(3 5)dicarbopirazolico.

Gr. 20 di 1-fenil-(3-5)dimetilpirazolo si riscaldarono a bagno maria, agitando frequentemente, con una soluzione di 74 gr. di permanganato potassico in 500 cc. di acqua, alla quale s' erano aggiunti 20 cc. di una liscivia d'idrato potassico al 50 °/₀. L' ossidazione procedette lentamente; ottenuto lo scolorimento del liquido si distillò in corrente di vapore per riottenere la piccola quantità di pirazolo rimasta inattaccata, indi si filzò dall'ossido di manganese; la soluzione alcalina si concentrò a piccolo volume e si decompose con acido solforico diluito. L'acido che si depositò, che aveva dapprima un aspetto resinoso che l'agitazione trasformò in cristallino, venne estratto ripetutamente con etere, ed il residuo greggio si depurò cristallizzandolo dall'acido acetico bollente.

All'analisi diede il seguente risultato:

I. gr. 0,358 sostanza disseccata a 90–100° diede gr. 0,7512 di CO^2 e gr. 0,1152 H^2O;

II. gr. 0,2265 Azoto $V_{13^\circ}^{765,2}$ cc. 22,6;

ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato
C	56,98	56,89
H	3,57	3,44
N	11,92	12,06

L' acido 1-fenil(3–5)dicarbopirazolico cristallizza dall' alcole in piccole laminette bianche raggruppate a sfera; è pochissimo solubile nell'acqua fredda, poco solubile nell' acqua calda, dalla quale cristallizza in piccole laminette allungate, microscopiche e raggruppate a ventaglio; è pochissimo solubile nel cloroformio, nella benzina e nella ligroina anche a caldo; un po' più solubile nell'etere. Si scioglie nell'acido acetico bollente e nell'alcool. Fonde decomponendosi con sviluppo di gas alla temperatura di 255-256°.

Sale ammonico. — Si scioglie l'acido nell'ammoniaca in leggero eccesso; si concentra a bagno maria a sciroppo, indi si aggiunge alcool assoluto: col riposo cristallizza il sale in belle laminette bianche raggruppate a sfera.

L' analisi dimostra che si è depositato il sale neutro

$$C^3H(COONH^4)^2N^2C^6H^5.$$

Difatti:

gr. 0,1898 sostanza disseccata sull' acido solforico diedero Azoto $V_{14^\circ}^{765,5}$ cc. 33,6

ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato
N	20,98	21,05

È solubilissimo nell' acqua e riscaldato in tubicino di vetro si decompone con sviluppo di gas alla temperatura di 210-212°.

Sale di piombo. — Ottenuto per doppia decomposizione fra il

sale ammonico ed acetato di piombo. È un precipitato fioccoso che coll' ebollizione diventa microcristallino, quasi insolubile nell'acqua calda.
gr. 0,1008 di sale disseccato a 100° diedero gr. 0,0698 di $PbSO^4$.

	trovato	calcolato $C^3H(CO^2)^2PbN^2C^6H^5$
Pb.	47,22	47,29

Sale di argento. — Ottenuto come quello di piombo. È un precipitato gelatinoso trasparente che coll'ebollizione diventa cristallino; quasi insolubile nell'acqua bollente e molto stabile alla luce.
gr. 0,2147 di sale disseccato a 100° lasciarono alla calcinazione gr. 0,104 di Ag.

	trovato	calcolato per $C^3H(CO^2Ag)^2N^2C^6H^5$
Ag	48,43	48,43

Sale di bàrio. — Si satura con un leggero eccesso di idrato baritico l'acido libero e si elimina l' eccesso di base con anidride carbonica a caldo.

È solubilissimo nell'acqua e deliquescente. La soluzione acquosa concentrata addizionata di alcole deposita fiocchi bianchi che disseccando diventano come la colla.

Acido 1-fenil-(3-5)dicarbo(4)bromopirazolico.

Sopra 1 p. di acido dicarbopirazolico sciolto a caldo in 5 a 6 p. di acido acetico glaciale, si aggiunge tutta in una volta la quantità corrispondente di bromo, proporzionale al peso di una molecola, sciolto in egual peso di acido acetico. Si agita ripetutamente e si abbandona alla temperatura ordinaria per 3 a 4 ore continuando di tanto in tanto ad agitare. Man mano che la massa si raffredda si va depositando l' acido cristallizzato. Dopo questo tempo si addiziona di egual volume di acqua alla temperatura dell'ambiente e si lascia in riposo durante la notte. All'indomani si riscalda la massa in modo che l' acido depositato si sciolga completamente, indi si lascia raffreddare lentamente per riavere l'acido cristallizzato. Si filtra alla tromba, si lava con un po' di acqua fredda, si asciuga fra carta e si dissecca alla stufa od in un essiccatore ad acido solforico.

Rendita teorica.

All'analisi diede il seguente risultato:

I. gr. 0,205 sostanza disseccata a 100° diedero gr. 0,3179 di CO^2 e gr. 0,0425 H^2O;

II. gr. 0,1478 sostanza richiesero cc. 4,7 di soluzione $\frac{N}{10}$ di argento;

ossia in 100 parti;

	trovato	calcolato per $C^3Br(CO^2H)^2N^2C^6H^5$
C	42,29	42,44
H	2,34	2,25
Br	25,44	25,82

L' acido 1-fenil(3-5)dicarbo(4)bromopirazolico cristallizza in piccoli mamelloni bianchi, è poco solubile nell' acqua calda, solubile nell'alcool e nell' acido acetico caldi, poco in detti veicoli freddi. Fonde decomponendosi con sviluppo gassoso alla temperatura di 244°.

Sale ammonico. — Si satura l' acido con un leggero eccesso di ammoniaca, indi si concentra la soluzione a sciroppo e si aggiunge alcool assoluto. Cristallizza col raffreddamento il sale neutro in piccoli aghetti bianchi che fondono decomponendosi con sviluppo di gas alla temperatura di 190-192°.

All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,204 di sale disseccato sull'acido solforico diedero $V_{17^\circ}^{672,58}$ cc.26 di azoto.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^3Br(CO^2NH^4)^2N^2C^6H^5$
N	16,37	16,23

Sale di piombo. — È un precipitato bianco polverulento che si ottiene mischiando soluzioni del sale baritico coll'acetato o nitrato di piombo.

È quasi insolubile nell'acqua bollente ed all'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1339 di sale seccato a 100° dettero gr. 0,0792 di $PbSO^4$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^3Br(CO^2)^2PbN^2C^6H^5$
Pb.	40,36	40,24

Sale di argento. — È un precipitato bianco gelatinoso che col-

l'ebollizione diventa cristallino; insolubile nell' acqua bollente, annerisce facilmente alla luce.

Sale di bario. — Si ottiene saturando l'acido libero con idrato di bario in leggero eccesso ed eliminando quest'eccesso con anidride carbonica a caldo. La soluzione concentrata fortemente non cristallizza, ma si rappiglia in una massa amorfa trasparente come la colla, che poco a poco indurisce. La soluzione acquosa precipita il sale in fiocchi bianchi coll' aggiunta di alcole. È deliquescente.

1-Fenil-4-bromopirazolo.

Si riscalda l' acido 1-fenil(3-5)dicarbo-4-bromopirazolico in bagno d'olio alla temperatura di 240–245°. L' acido fonde ed ha luogo un energico sviluppo di anidride carbonica. Il residuo bruno si tratta con alcole caldo addizionato di un po' di carbonato ammonico e dalla soluzione alcolica si precipita coll' aggiunta di acqua il bromopirazolo, che si depura cristallizzandolo un pajo di volte dall'alcool bollente.

All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2532 sostanza secca nel vuoto sull'acido solforico richiesero cc. 11,3 di soluz. $\frac{N}{10}$ di argento;

ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^3BrH^2N^2C^6H^5$
Br.	35,70	35,87

Il 1-fenil-4-bromopirazolo cristallizza dall' alcool in begli aghi bianchi splendenti, solubili nell' etere, nella benzina e nel cloroformio specialmente a caldo; è insolubile nell' acqua. Fonde alla temperatura corretta di 81°, bolle decomponendosi in parte alla temperatura di 293-296°, è già subisce in piccola quantità questa decomposizione quando si genera per fusione del dicarboacido perchè si forma qualche poco di acido bromidrico.

Il cloroplatinato di 1-fenil-4-bromopirazolo, ottenuto aggiungendo alla soluzione cloridrica del bromopirazolo, una soluzione di cloruro platinico acida è un precipitato pesante cristallino di color arancio; l'acqua decompone immediatamente il precipitato ripristinando il bromopirazolo. Questo cloroplatinato si decompone a 160-170°

senza fondere e pare che si elimini ac. cloridrico per formare altro composto platinato del bromopirazolo. Contiene 1 $^1/_2$ mol. di acqua di cristallizzazione che perde alla temperatura di 130-140°.

Difatti all'analisi diede il seguente risultato :

gr. 0,8207 di sale asciugato fra carta e tenuto in un' essiccatore a cloruro di calcio fino a costanza di peso, perdettero gr. 0,0265 di H^2O a 130-140°, e dettero gr. 0,183 di platino alla calcinazione.

Da questi dati si calcola per cento :

	trovato	calcolato per $(C^3BrH^2N^2C^6H^5HCl)^2PtCl^4$ 1 $^1/_2$ H^2O
H^2O	3,22	3,05
Pt nel sale secco	23,04	22,74

1-Fenil-(3-5)-dimetil-4-bromopirazolo.

Gr. 20 di 1-fenil-(3-5) dimetilpirazolo sciolti in 20 gr. di acido acetico glaciale vennero addizionati poco a poco, agitando e senza impedire il leggero riscaldamento prodotto dalla reazione, con gr. 18,6 di bromo pure sciolti in 20 gr. di acido acetico.

Terminata l' aggiunta del bromo, la miscela si lascia in riposo alla temperatura dell' ambiente per 15 minuti, indi si diluisce con acqua. Si deposita un olio giallo-rosso che non cristallizza e che viene estratto con etere. L' etere si lava ripetutamente con una soluzione diluita di idrato sodico fino a netta reazione alcalina delle acque di lavaggio, indi si lava ancora tre volte con acqua distillata, si dissecca con cloruro di calcio fuso ed infine si elimina colla distillazione. Il residuo, liquido oleoso di colore giallo-chiaro che rimane, pesa gr. 28,5 mentre la quantità teorica di composto bromurato corrispondente alla quantità di pirazolo adoperato, è di gr. 29,1. La rendita è perciò teorica.

All'analisi diede il seguente risultato :

gr. 0,3125 di sostanza richiesero cc. 12,5 di sol. $\frac{N}{10}$ di argento; ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^3Br(CH^3)^2N^2C^6H_5$
Br.	32,00	31,86

Il 1-fenil-(3-5)-dimetil-4-bromopirazolo, è un liquido oleoso di

color giallo-chiaro, di odore aggradevole, che non si può distillare alla pressione ordinaria senza decomposizione profonda; si scioglie nell'alcool, nell'etere, è insolubile nell'acqua e di questa più denso. Raffreddato a–15° diventa denso come uno sciroppo, ma non presenta traccie di cristallizzazione.

Ossidato col permanganato potassico in soluzione alcalina dà l'acido 1-fenil-(3-5)-di carbo-(4)-bromopirazolico. L'ossidazione procede lentamente e la maggior parte del bromo-pirazolo rimane inalterata. Difatti da gr. 26 di bromopirazolo riscaldati a bagno maria colla quantità (66 gr. sciolti in 500 cc. 25 di H^2O e cc. di liscivia potassica al 50 %) richiesta di permanganato si ebbe, solo dopo 24 ore di riscaldamento la scolorazione del liquido , e distillando in seguito in corrente di vapore si riebbero gr. 14 di bromopirazolo ed in tutto gr. 4 di acido bromurato.

L'acido depurato per cristallizzazione dall'acido acetico presenta i caratteri di quello ottenuto per bromurazione dell'ac. 1–fenil–(3-5)-dicarbopirazolico, cioè fonde decomponendosi con sviluppo gassoso alla temperatura di 244°.

All'analisi diede il seguente risultato :

gr. 0, 211 di acido disseccato a 100 richiesero cc. 6,75 di sol. $\frac{N}{10}$ di argento;

gr. 0,1678 diede Azoto $\sqrt{\begin{matrix}761,3\\13^0\end{matrix}}$ cc. 13

ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato
Br.	25,59	25,72
N.	9,13	9,00

Il suo sale di piombo è un precipitato bianco insolubile.

Riscaldato in bagno ad olio alla temperatura di 240–250° dà il 1-fenil-4-bromopirazolo fusibile ad 81°.

Dalle esperienze sopradescritte risulta chiaramente che il bromopirazolo ottenuto per bromurazione diretta del 1-fenilpirazolo è identico al 1–fenil–4-bromopirazolo. Difatti fonde come questi alla temperatura di 80,5-81°, cristallizza in aghi bianchi splendenti ed il suo cloroplatinato, decomponibile dall'acqua, contiene anche 1 $^1/_2$ mol. di acqua di cristallizzazione.

Giova qui notare che il bromo reagendo sul 1-fenilpirazolo va ad occupare la posizione meta rispetto ai due atomi di azoto, la stessa posizione cioè che va ad occupare nella piridina quando si bromuri questa base direttamente col metodo di Hofmann (1) e di F. Blau.

Messina R. Università.

Sopra un nuovo ossitimochinone.

Ricerche preliminari di G. MAZZARA.

(VII MEMORIA)

(Giunta il 18 Maggio 90).

Come pei singoli derivati alogenici del timochinone, così anche per gli ossitimochinoni la teoria ci lascia prevedere soltanto i due seguenti composti:

CH_3 ; O, OH ; O ; C_3H_7 $\qquad$ CH_3 ; O ; HO, O ; C_3H_7

Servendomi della nomenclatura adottata da Kehrmann (2) per distinguere i bromo e iodo-timochinoni, designo il primo come α-ossitimochinone od o-(metil)-ossitimochinone, ed il secondo, fino ad ora sconosciuto, come β-ossitimochinone o m-(metil)ossitimochinone.

L'α-ossitimochinone venne preparato per la prima volta da Carstanjen (3) decomponendo con potassa l'α-bromotimochinone, ed

(1) Berl. Berich. 12, p. 988.
Berl. Berich. 18, p. 721 e 18 Ref., p. 633.
Monatshef. für Chem. 10. 372.
Berl. Berich 20, p. 1349.
(2) Berichte deut. Chem. Ges. XXII, 3263.
(3) Journ. für pr. Chem. [2] 3,57.

avendolo ottenuto insieme a diossitimochinone, lo trovò fus. a 187°.

Più tardi lo stesso autore l'ottenne ossidando con cloruro ferrico il diamidotimol, ma anche in questo caso misto a diossitimochinone; donde l' erronea conseguenza che si formassero due ossitimochinoni, l'uno ·α-fus. 165-167°, e l'altro -β-fus. a 183 221°.

Nello stesso tempo il citato autore, dall' ossidazione del diamidocarvacrol con cloruro ferrico, otteneva un ossitimochinone, da lui erroneamente considerato identico a quello proveniente dal diamidotimol.

La gran parte che ebbe questo derivato nella discussione, avvenuta fra Ladenburg e Liebermann, sopra la simmetria degli atomi di idrogeno nella benzina, indusse Ladenburg a rifare, insieme ad Engelbrecht (1), l' esperienza di Carstanjen preparando l'ossitimochinone anche dal dinitrotimolato d' etile e dal dinitroclorocimene.

Essi vennero così a conchiudere che non esisteva che un solo ossitimochinone con punti di fusione variabili: 173-174° e 169-172°.

Alle stesse conseguenze pervenne Liebermann che lo preparò dal diamidotimol.

Dopo le ricerche di questi ultimi sperimentatori sembravano completamente scomparse le contradizioni e le obbiezioni di cui per lungo tempo fu oggetto nella storia della chimica questo derivato, quando Zincke e Wulffing (1) dai derivati metilamminici del timochinone, a seconda del metodo di preparazione, ottennero due diversi ossitimochinoni: l' uno, dal derivato metilamminico $C_{10}H_{11}O_2$-NH-CH_3, fus. 174-175°, e l' altro, dallo stesso composto riscaldando con acido solforoso e quindi ossidando con cloruro ferrico, fus. 168°.

Schultz (2), rilevando la grande importanza di questi risultati che lasciavano di nuovo credere possibile l' esistenza reale di due ossitimochinoni intraprese le sue ricerche partendo pure dai derivati amminici del timochinone. — Egli venne nella conclusione che si forma un solo ossitimochinone fus. a 166-167°, e che il punto di fusione più alto, osservato spesse volte da altri speri-

(1) Berichte deut. Chem. Ges X. 1222.

(2) Berichte deut. Chem. Ges. XIV, 95.

(3) Berichte deut. Chem. Ges. XVI, 898.

mentatori, lo si deve attribuire alla presenza di diossitimochinone.

In una nota, inserita in questa Gazz. Chim. t. XIX, pag. 340, dando al diamidotimol la formola

CH_3

H_2N NH_2

OH

C_3H_7

scrivevo che si deve ammettere per l'ossitimochinone la struttura

CH_3

O OH

O

C_3H_7

dalla quale si deduce che nel diamidotimol un gruppo NH_2 insieme a OH si trasforma nell'ossidazione in gruppo chinonico, mentre l'altra NH_2 si trasforma in OH.

Nella stessa nota, a pag. 342, davo al clorossitimochinone di Ladenburg la formola

CH_3

O OH

Cl O

C_3H_7

In un'altra nota, Gazz. Chim. t. XX, pag. 185, dando la formola costituzionale del dinitrocarvacrol, prevedevo che, essendo analoga a quella del dinitrotimol, non si poteva ammettere l'identità degli ossitimochinoni sostenuta da Carstanjen.

Le ricerche che fanno oggetto della presente nota confermano pienamente ciò che io avevo supposto, dandoci nello stesso tempo la costituzione dell'ossitimochinone, come pure la scoperta del suo isomero, che distinti chimici qualche volta credettero di aver ottenuto, quando invece non si trovavano in presenza che di α-ossitimochinone impuro.

[*o-(metil)-ossitimochinone*]

CH_3
O / \ OH
| \ |
\ / O
C_3H_7

L'ossitimochinone già conosciuto fus. a 166-167°, secondo le ultime ricerche di Schultz, ha la sopradetta formola costituzionale, giacchè si ottiene dal diamidotimol e dal bromotimochinone delle seguenti formole:

CH_3
H_2N / \ NH_2
| |
\ / OH
C_3H_7

CH_3
O / \ Br
| \ |
\ / O
C_3H_7

Ho provato che realmente nell' ossidazione del diamidotimol si forma α-ossitimochinone fus. 166-167° nel seguente modo.

La soluzione del cloridrato di diamidotimol, trattata con cloruro ferrico, si distilla in una corrente di vapore d' acqua che lascia passare difficilmente il diossitimochinone. — L' ossiderivato che passa, si presenta sotto forma di pagliette di un giallo-oscuro fus. 165-168°, che, ricristallizzate varie volte da diversi solventi, hanno dato il punto di fusione 166-167°.

Il non aver osservato punti di fusione più elevati, c'indica che il diossitimochinone, il quale si forma in questa reazione, difficilmente viene trasportato dal vapor d' acqua, e che le traccie, che passano, restano, purificando l'ossitimochinone, nelle acquo madri.

La formola costituzionale dell' ossitimochinone ci porta a stabilire la struttura degli altri derivati che più sotto trascrivo.

L'α-ossi-β-clorotimochinone, ottenuto da Ladenburg ed Engelbrecht (1) ossidando il diamidoclorocimene

CH_3
H_2N / \ NH_2
| |
\ / Cl
C_3H_7

(1) Berichte deut. Chem. Ges. X, 1222.

non può avere che la formola

CH_3
HO O
O Cl
C_3H_7

come già è stato menzionato.

Parimenti i derivati α-ossi-β-fenilamidotimochinone (oxithymochinonanilid) e α-ossi-β-toluilamidotimochinone (oxithymochinon-p-toluid) ottenuti da Schultz (1) corrispondono alle formole

CH_3
O OH
C_6H_5NH O
C_3H_7

CH_3
O OH
$CH_3C_6H_4NH$ O
C_3H_7

Credo superfluo trascrivere la formola del diossitimochinone e de' suoi derivati diacetilico e dibenzoilico, come pure quella dell'etere etilico dell'ossitimochinone.

β-OSSITIMOCHINONE.

[*m-(metil)-ossitimochinone*]

CH_3
O
HO O
C_3H_7

Questo nuovo ossitimochinone è stato ottenuto ossidando con cloruro ferrico il cloridrato del diamidocarvacrol, al quale è stata da me data la formola:

CH_3
OH
H_2N NH_2
C_3H_7

Questo è stato preparato riducendo con stagno ed acido clori-

(1) Berichte deut. Chem. Ges. XII, 898.

drico il dinitrocarvacrol ; si è precipitato in seguito con zinco lo stagno, e la soluzione, ossidata con cloruro ferrico, si è distillata in una corrente di vapor d'acqua.

Passa così l'ossitimochinone, il quale, essendo difficilmente volatile, richiede l'impiego di una forte corrente protratta per lungo tempo.

In parte l'ossitimochinone resta sciolto nell' acqua distillata, da cui si può facilmente togliere a mezzo dell'etere.

Il nuovo composto si presentava così sotto forma di pagliette di color giallo tendente al rosso-mattone.—Esse fondono verso 180°. —Ricristallizzate dall'alcool diluito si separarono in lunghe tavolette prismatiche assai splendenti e di colore giallo-zafferano, fusibili a 181-183°. Si è osservato nel tubetto che esso sublima in parte verso 140°. Il punto di fusione è rimasto inalterato, anche in seguito a varie cristallizzazioni.

L'ossitimochinone è solubile negli idrati e nei carbonati alcalini con colorazione violetta.

La formazione del β-ossitimochinone dal diamidocarvacrol ci indica che anche in questo caso un gruppo NH_2 dà insieme ad OH il gruppo chinonico, mentre l'altro NH_2 si trasforma in OH.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:
gr. 0,3629 diedero gr. 0,2262 di H_2O e gr. 0,8888 di CO_2;
vale a dire su cento:

Carbonio = 66,79
Idrogeno = 6,90

La teoria per l'ossitimochinone richiede su cento:

Carbonio = 66,66
Idrogeno = 6,66

Come ben si vede il nuovo ossitimochinone differisce da quello già noto, nel suo punto di fusione, per sedici gradi.

Questo composto, mentre toglie ogni dubbio intorno all' importante argomento degli ossitimochinoni viene nello stesso tempo a dare conferma alla costituzione del dinitrocarvacrol.

Fra breve renderò di pubblica ragione i risultati sui derivati dell'ossitimochinone di cui ho già intrapreso lo studio.

Parma. Istituto di Chimica Generale 1890.

Sulla costituzione dei derivati del timochinone e del β-ossitimochinone.

Nota di G. **MAZZARA**.

(VIII memoria)

(*Giunta il 13 giugno 1890.*)

Da Zincke e Wulffiing (1) o da Schultz (2) per l' azione della metil e dimetilammina sul bromotimochinone sono stati preparati il metilamidotimochinone e il dimetilamidotimochinone. — Questi composti, dando per trattamento con acido cloridrico o solforico

α-ossitimochinone

CH_3
O OH
O
C_3H_7

non possono avere che le seguenti formole costituzionali:

-o-(metil)-metil-amidotimochinone

CH_3
O $NHCH_3$
O
C_3H_7

-o-(metil)-dimetil-amidotimochinone

CH_3
O $N(CH_3)_2$
O
C_3H_7

(1) Ber. deut. ch. Ges. XIV, 97.
(2) ibid XVI, 900,

Il dimetildiamidotimochinone, come prodotto esasostituito, corrisponde evidentemente alla formola

$$CH_3$$
O NH-CH_3

CH_3-HN O
$$C_3H_7$$

Se guardiamo la formola dei due primi derivati, come pure il loro modo di preparazione, troviamo che questi composti presentano una completa analogia col bromotimochinone avente la formola

$$CH_3$$
O Br

O
$$C_3H_7$$

e che si ottiene per l'azione diretta dell' acido bromidrico sul timochinone. Tale rassomiglianza ci porta a conchiudere che le ammine si comportano come gli idracidi alogenici, e vanno a sostituire col loro residuo l' idrogeno vicino al metile. Kehrmann (1) confermando la formola di struttura del bromotimochinone spiega l'entrata dell' alogeno al posto orto rispetto al metile sia perchè quest' ultimo per la sua minore grandezza esercita minore resistenza a che l' idrogeno vicino venga spostato dall' alogeno, sia perchè il detto metile " *als die positivere eine stärkere Anziehung auf das Halogen ausübt, wie die Propylgruppe.* "

La maggiore positività però del metile rispetto al propile, che è qui invocata per ispiegare la costituzione del bromotimochinone viene indubbiamente contradetta quando il Kehrmann (2) dice che " *auch bei den Alkylresten die Negativität vom Methyl zum Aethyl, Propyl u. s. w. hin abnimmt, dass also die grösseren Alkoholradicale positiver sind, wie Methyl.* "

Non essendo scopo di questa nota discutere sull'influenza oser-

(1) Ber. deut. ch. Ges. XXII, 3265.
(2) Ber. deut. ch. Ges. XXII, 134.

citata dai singoli gruppi nei diversi casi di sostituzione, mi limito a far rilevare che, riguardo al potere elettrico degli alchili, molti fatti fisici, malgrado non si possa pel momento formulare una legge ben determinata, verrebbero a prestare appoggio all'ultima spiegazione del Kehrmann.

Nella precedente comunicazione, inserita in questa *Gazz. Chim.* ho descritto il β-ossitimochinone:

CH_3
O
O
HO
C_3H_7

A meglio caratterizzare questo composto ho preparato l'anilido-β-ossitimochinone e il toluido-β-ossitimochinone

CH_3
O NHC_6H_5
HO O
C_3H_7

CH_3
O $NHC_6H_4CH_3$
HO O
C_3H_7

Questi derivati sono stati ottenuti facendo bollire le soluzioni alcooliche del β-ossitimochinone con anilina o toluidina.

Diluendo con molt'acqua la soluzione, si separa il prodotto che si purifica cristallizzandolo dall'alcool.

Il derivato anilinico cristallizza in pagliette minutissime di colore bleu intenso. É solubile negli idrati alcalini con colorazione violetta. Esso fonde a 185-187°, vale a dire 50° circa al di sopra del suo isomero.

Il derivato toluidinico si presenta pure in pagliette bleu, le quali fondono a 196-197°, cioè a dire 30° circa al di sopra de suo isomero.

Se guardiamo le differenze dei punti di fusione che presentano i derivati anilinici e toluidinici degli ossitimochinoni, troviamo

che esse sono in relazione con quelle dei derivati tetra e pentasostituiti del timol e del carvacrol.

Così passando dal nitrotimol al dinitrotimol osserviamo un abbassamento nel punto di fusione; così pure un' abbassamento osserviamo passando dall' ossitimochinone proveniente dal timol al derivato anilinico o toluidinico.

Invece passando dal nitrocarvacrol al dinitrocarvacrol troviamo un aumento nel punto di fusione; ed un aumento pure riscontriamo quando passiamo dall' ossitimochinone proveniente dal carvacrol al derivato anilinico o toluidinico.

Lo specchietto qui sottostante renderà più chiara questa relazione:

Timol		Carvacrol	
Nitrotimol	137°	Nitrocarvacrol	78°
Dinitrotimol	55°	Dinitrocarvacrol	117°
—		—	
α-ossitimochinone	166°-67°	β-ossitimochinone	182°-83°
Anilido-α-ossitimochinone	135°	Anilido-β-ossitimochinone	185°
Toluido-α-ossitimochinone	165°	Toluido-β-ossitimochinone	196°

Da quanto è stato detto in questa e nelle precedenti comunicazioni (1) sui derivati del timochinone risulta oramai senza più verun dubbio che le formole costituzionali di alcuni derivati clorurati e bromurati del timochinone dedotte da Schniter dall' erronea costituzione del bromochinone fus. a 48° devono essere modificate in questo senso:

(1) *Gazz. Chim. It.* XIX, 160, 337; XX 183, e Ber. deut ch. Ges. XXII Ref. 553 c, Ref. 730 c.

Il β-bromotimochinone e il β-bromoidrotimochinone devono considerarsi come α-derivati, e corrispondono perciò alle formole:

```
      CH3                 CH3
     /  \                /  \
   O|    |Br (α)     HO|    |Br (α)
    | \  |              | \  |
    |  \ |              |  \ |
 (β) \  /O           (β) \  /OH
      C3H7                C3H7
```

Il β-clorotimochinone, il β cloro-α-bromotimochinone ed il β-cloro-α-bromoidrotimochinone devono, se nessun dubbio lasciano sulla loro purezza, considerarsi come prodotti di trasformazione dei corrispondenti α-derivati.

Parma, Istituto Chimico. 1890.

Ricerche sopra i cosidetti composti ammoniacali del mercurio;

di L. PESCI.

(Giunta il 13 giugno 1890).

I composti cosidetti ammoniacali del mercurio furono finora, per la massima parte, considerati o come combinazioni dell'ammoniaca coi sali di mercurio o come derivati dalla sostituzione dell'idrogeno basico degli acidi per opera dei radicali seguenti:

mercuriammonio	$(Hg.NH^2)'$
mercuriodiammonio	$(NH^3.Hg.NH^3)''$
dimercuriodiammonio	$(NH^3.Hg.Hg.NH^3)''$
ossidimercuriammonio	$(NH^2.HgOHg)'$
ossitrimercuriammonio	$(NH^2.HgOHgOHg)'$
ossitrimercuriodiammonio	$(NH^3.HgOHgOHg.NH^3)''$

Gerresheim (1) fece rilevare le proprietà eminentemente basiche

(1) Liebig's Ann. 195, 373.

del composto ottenuto da Millon trattando con ammoniaca l'ossido giallo di mercurio, composto comunemente conosciuto col nome di *base di Millon*. Egli dimostrò difatti che questa base toglie il radicale negativo ai cloruri, solfati, nitrati, carbonati alcalini rendendo liberi i rispettivi idrossidi.

Rammelsberg in un suo recente lavoro (1) fu il primo a considerare la base di Millon come l'idrossido del metallo composto $(Hg^2N)'$ che egli denominò *mercuriammonio*. E fu il primo a dare la formola razionale di alcuni sali che preparò da questa base per azione diretta degli acidi, sali che erano prima stati ottenuti per via indiretta facendo reagire i sali di mercurio coll'ammoniaca, o quelli d'ammonio coll'ossido di mercurio. Così egli preparò il *cloruro di mercuriammonio* idrato Hg^2NCl,H^2O che dimostrò essere identico al composto primamente denominato *cloruro di ossidimercuriammonio* $NH^2HgOHgCl$ (2); preparò il *solfato di mercuriammonio* $(Hg^2N)^2SO^4,{}_2H^2O$ che dimostrò essere identico al composto precedentemente denominato *solfato di ossidimercuriammonio* $(NH^2HgOHg)^2SO^4$ (3); e diversi altri sali.

Kane (4) rilevò che il *cloroamiduro di mercurio, o precipitato bianco infusibile,* NH^2HgCl, trattato all'ebollizione con uno sciolto di idrossido di potassio, perde metà del proprio azoto sotto forma di ammoniaca, lasciando per residuo del *cloruro di ossidimercuriammonio* (*cloruro di mercuriammonio*). Rammelsberg (5) osservò che nelle stesse condizioni il *precipitato bianco fusibile o cloruro di mercuriodiammonio* $(NH^3HgNH^3)Cl^2$, perde tre quarti dell' azoto totale lasciando parimenti per residuo del *cloruro di mercuriammonio;* e perciò, fondandosi anche sul fatto che entrambi i precipitati vengono dall'acqua bollente scomposti in cloruro d'ammonio e *cloruro di mercuriammonio,* venne alla conclusione che essi sono combinazioni di questi due sali nel rapporto $Hg^2NCl, ClNH^4$ per il precipitato infusibile e nel rapporto $Hg^2NCl, 3ClNH^4$ per quello fusibile.

(1) Sitzungsb. d. König. Preuss. Akad. z. Berlin XII. 331.
(2) Gmelin, Anorg. Chem. 1875 III 837.
(3) Gmelin op. cit. 824.
(4) Ann. Chem. u. Pharm. 18. 135. 288.
(5) Rammelsberg loc. cit.

Pare che Rammelsberg non abbia intraveduto per moltissime altre combinazioni ammoniacali del mercurio la possibilità di una costituzione analoga a quella dei precipitati bianchi. Anzi nella citata sua Memoria, oltre che ai sali di mercuriammonio ed ai precipitati bianchi, accenna bensì a diversi altri composti, ma non li considera molto diversamente da quello cho fu fatto in passato.

Restano quindi numerore combinazioni descritte nè trattati, la composizione delle quali è rappresentata coll'antico sistema complesso.

Di molte fra queste combinazioni si può tecricamente prevedere la costituzione considerandole appunto come sali doppi di mercuriammonio e d' ammonio; ma il mezzo per istabilire sperimentalmente questa costituzione non si può sempre avere, come per i precipitati bianchi, nella scomposizione per mezzo dell'idrossido di potassio o di sodio.

A parte il fatto da me constatato che taluni sali di mercuriammonio, come il nitrato, il solfato ed altri, svolgono per opera della potassa o della soda diluita bollente una quantità notevole di ammoniaca, per cui nel caso di sali doppi di mercuriammonio e d'ammonio, l' ammoniaca che quei reattivi svolgono non proviene esclusivamente dal sale ammoniacale combinato al sale mercuriammonico, vi ha a considerare che la facoltà di produrre semplici sali di mercuriammonio per azione degli alcali caustici non è esclusiva dei doppi sali indicati, ma è propria anche di quelli di mercurio e d'ammonio. Cosi, per esempio, i cloruri doppi di mercurio e d'ammonio forniscono in quelle condizioni del cloruro di mercuriammonio pur non contenendo questo radicale. Il ioduro doppio di mercurio e di ammonio produce ioduro di mercuriammonio etc.

In un mio lavoro preliminare, pubblicato nello scorso anno (1), ho dimostrato che i sali di mercuriammonio vengono decomposti alla temperatura ordinaria per opera del cloruro, bromuro e ioduro d'ammonio e che in tale decomposizione si produce ammoniaca.

(1) Gazz. Chim. XIX, 509.

Il fenomeno avviene secondo una delle seguenti equazioni:

$$A.\ Hg^2NX + 3XNH^4 = 2HgX^2 + 4NH^3$$
$$B.\ Hg^2NR' + 4XNH^4 = 2HgX^2 + NH^4R' + 4NH^3$$
$$C.\ (Hg^2N)^2R'' + 8XNH^4 = 4HgX^2 + (NH^4)^2R'' + 8NH^3$$ (1)

Cioè per ogni radicale mercuriammonio $(Hg^2N)'$ si producono quattro molecole di ammoniaca, l' azoto delle quali proviene per un quarto dal detto radicale e per tre quarti dal sale ammoniacale decompositore.

La decomposizione ha luogo assai prontamente coll' ioduro di ammonio; viene poi, più lento a reagire, il bromuro ed in fine il cloruro.

Traendo partito da questa reazione potei determinare quantitativamente l'azoto mercuriammonico in diversi composti. I risultati che ottenni furono molto soddisfacenti.

Come esposi nel citato mio lavoro, in queste determinazioni impiegai il bromuro d'ammonio perchè è più energico del cloruro ed è più stabile dell'ioduro.

Le operazioni furono praticate mettendo sotto una campana la mescolanza del composto in esame con uno sciolto acquoso saturo di bromuro d'ammonio, colorato con tintura di tornasole, in presenza di un volume esattamente misurato di acido ossalico N. Quando la reazione è finita, la soluzione di bromuro presenta una tinta nettamente porporina.

Verrò ora esponendo i risultati che ho ottenuto tentando di determinare, con questo processo, la costituzione di diversi composti già da tempo conosciuti e quella di due altri nuovi, da me ottenuti nel corso di queste ricerche.

Credo utile premettere, per la chiarezza, che l' azoto contenuto nelle combinazioni mercuriammoniche va distinto in *azoto mercuriammonico, azoto ammoniacale* ed *azoto totale.* L'azoto mercuriammonico è quello che fa parte del radicale $(Hg^2N)'$, e si determina col processo sopra descritto: l' azoto ammoniacale è quello che fa parte del sale ammoniacale eventualmente combinato al sale di mercuriammonio: l'azoto totale rappresenta la somma dell'azoto

(1) $X = Cl, Br, I$; $R' = NO^3, IO^3, BrO^3$ etc.; $R'' = SO^4, CO^3$ etc.

mercuriammonico con quello ammoniacale e si determina, sotto forma di ammoniaca, decomponendo mediante solfuro alcalino.

Azotati doppi di mercuriammonio e d'ammonio.

Nel trattato del Gmelin (1) sono descritti i seguenti composti:

a $NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg).O.NO^2$
b $NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2$
c $NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2,NH^2Hg.O.NO^2$
d $2(NHg[Hg.O.Hg.O.Hg].O.NO^2),Hg.O^2(NO^2)^2$
e $2NH^3,2HgO,N^2O^5$
f $NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2,2NH^4.O.NO^2,H^2O$

a $NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg).O.NO^2$.

Fu ottenuto da Pagenstecher soprasaturando con ammoniaca la soluzione di azotato mercurico o mercuroso, filtrando ed abbandonando all'evaporazione.

Operando col nitrato mercurico ho ottenuto il composto *e* il quale fu preparato da J. C. F. Meyer precisamente seguendo questo processo.

b $NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2$.

Fu preparato da Kane e da Soubeiran precipitando con leggero eccesso di ammoniaca una soluzione diluita di azotato mercurico e lavando il precipitato con acqua bollente.

Il prodotto da me ottenuto con questo processo, seccato all'aria, conteneva in media per cento Hg 83,65 N^2O^5 11,54 N totale 2,94. Per la formula *b* si calcola di ottenere Hg 80,97 N^2O^5 10,93 N totale 2,83. Kane ottenne Hg 81,26 e Soubeiran Hg 79,8.

Trattando questo prodotto con bromuro d'ammonio nel modo descritto, ebbi i risultati seguenti:

I. gr. 0,4368 di sostanza produssero gr. 0,0612 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0126;

II. gr. 0,5936 di sostanza produssero gr. 0,0850 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0175.

(1) Gmelin op. cit., pag. 846 e seg.

L'azoto mercuriammonico viene quindi in media 2,92 %.

Questi risultati conducono alla formola del nitrato di mercuriammonio, Hg^2NNO^3, per la quale si calcola Hg 84,03 N^2O^5 11,34 N mercuriammonico 2,94.

La proporzione di ammoniaca ottenuta negli esperimenti I e II fu, per cento di sostanza, 14,01 o 14,32: per l' equazione B si calcola 13,77.

Verosimilmente Kane e Soubeiran analizzarono una miscela dei composti *b* e *c*. Questa supposizione è confortata dal fatto che Kane (1) dichiara di avere talvolta ottenuto un composto contenente 84 ed 85 % di mercurio.

c $NH^2(Hg.O.Hg.).O.NO^2,NH^2Hg.O.NO^2$.

Fu descritto da Kane, da Mitscherlich e da Pagenstecher. Si ottiene precipitando a freddo una soluzione neutra, per quanto possibile, di nitrato mercurico con quantità non eccedente di ammoniaca diluita.

Il composto da me preparato, contrariamente a quanto fu detto da Kane, svolse per opera della potassa caustica, ammoniaca, anche avendo operato a temperatura ordinaria e con una liscivia dilui-tissima.

Seccato all'aria conteneva Hg 77,05 N^2O^5 14,44 N totale 3,60. Il calcolo per la formola *c* richiede Hg 77,72 N^2O^5 13,99 N totale 3,63. Kane trovò Hg 76,41 N^2O^5 12,66; e Mitscherlich Hg 75,47 N^2O^5 14,33.

III. gr. 0,6823 di sostanza trattati con bromuro d' ammonio diedero gr. 0,0927 di NH^3; $\frac{1}{4}N =$ gr. 0,0191;

IV. gr. 0,4782 di sostanza diedero gr. 0,0629 di NH^3; $\frac{1}{4}N =$ gr. 0,0130.

Quindi l'azoto mercuriammonico risultò in media 2,75 %.

Questi fatti inducono ad ammettere per il composto *c* la costituzione $3Hg^2NNO^3, NO^3NH^4, 2H^2O$ secondo la quale l' azoto mercuriammonico è 2,72 %.

Tale costituzione viene confermata dal fatto che il composto

(1) Ann. de Chim. et de Phys. LXXII 247.

per opera dell' acqua bollente si trasforma in puro e semplice nitrato di mercuriammonio.

Non potei determinarvi l'acqua perchè poco al dissopra di 100° si altera.

La quantità di ammoniaca ottenuta negli esperimenti III e IV fu 13,58 e 13,15 °/₀ di sostanza.

Per l'equazione B si calcola 13,21.

d $2(NHg[Hg.O.Hg.O.Hg]O.NO^2)HgO^2(NO^2)^2$.

Hirzel per ottenere questo composto digerì l' ossido giallo di mercurio in una soluzione discretamente concentrata di nitrato d'ammonio, fino a coloramento biancastro e scaldò poi alla ebollizione, con che osservò un abbondante sviluppo di ammoniaca. Filtrò, ripetè il trattamento colla polvere raccolta e seccata e lavò *completamente* con acqua bollente.

Ho proceduto alla preparazione seguendo esattamente questo processo ed impiegando una soluzione di nitrato d' ammonio al 40 °/₀. Ho constatato che nella reazione tra l'ossido giallo e questo liquido non si svolge ammoniaca. Il prodotto che si ricava non è altro che nitrato di mercuriammonio Hg^2NNO^3, come era da prevedersi. Difatti all'analisi dimostrò contenere Hg 83,96 N^2O^5 11,60 N totale 2,97 N mercuriammonico 2,90.

e $2NH^3, 2HgO, N^2O^5$.

Col processo di J. C. Fr. Meyer si ottiene in forma di piccoli ottaedri microscopici leggermente colorati di giallo. Seccato all'aria dimostrò contenere Hg 69,93 N^2O^5 18,09 N totale 5,27. Il calcolo richiede Hg 69,69 N^2O^5 18,82 N totale 4,83. Mitscherlich ottenne 69,65 N^2O^5 18,12 N totale 4,78.

V. gr. 0,7884 di sostanza trattati con bromuro d' ammonio fornirono gr. 0,0969 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = 0,020;

VI. gr. 0,4932 di sostanza fornirono gr. 0,0612 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0216.

Quindi l'azoto mercnriammonico risultò in media 2,55 °/₀.

Questi dati autorizzano ad accettare per il composto *e* la costituzione $Hg^2NNO^3, NO^3NH^4, H^2O$ per la quale si calcola l' azoto

mercuriammonico 2,44. Tale costituzione è confermata dal fatto che anche questo prodotto per opera dell' acqua bollente perde nitrato d'ammonio e si trasforma in nitrato di mercuriammonio.

La determinazione dell'acqua non diede risultati corrispondenti al calcolo. Scaldando a 115-120° il composto ne perde una piccolissima quantità: a temperatura più elevata si ha decomposizione.

La proporzione di ammoniaca ottenuta negli esperimenti V e VI fu 12,30 e 12,41 p. °/₀ di sostanza: per l' equazione B si calcola 11,85.

f $NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2,2NH^4.O.NO^2, H^2O$.

Fu descritto da Kane il quale lo preparò sciogliendo il composto *c* in una soluzione concentrata bollente di nitrato d' ammonio e filtrando. Dal filtrato il prodotto si separò in forma di aghi trasparenti che stando all'aria divennero presto opachi.

Nella Memoria di Kane (1) non è indicato il grado di concentrazione che deve avere lo sciolto di nitrato d'ammonio. Operando con una soluzione al 50 °/₀ ottenni il prodotto $Hg^2N.NO^3,{}_3NO^3NH^4$, che descriverò più avanti: con una soluzione invece al 20 °/₀ ebbi il composto di Kane.

Seccato all'aria dimostrò contenere Hg 59,05 N^2O^5 25,18 N totale 7,24. Il calcolo richiede Hg 59,52 N^2O^5 24,26 N totale 6,25. Kane trovò Hg 58,79 N^2O^5 24,69.

VII. gr. 0,2252 di sostanza trattati con bromuro d'ammonio diedero gr. 0,023 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0047;

VIII. gr. 0,7723 di sostanza diedero gr. 0,0799 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0165.

L'azoto mercuriammonico viene quindi in media 2,11 °/₀.

Perciò la costituzione di questo composto parmi si debba rappresentare colla formola $Hg^2NNO^3, 2NO^3NH^4,2H^2O$ per la quale l'azoto mercuriammonico si calcola 2,08 °/₀.

Anche per questo composto la teoria viene confortata dal fatto che esso, per opera dell'acqua bollente, si trasforma in azotato di mercuriammonio ed azotato d'ammonio.

(1) Kane loc. cit.

Esposto ad una temperatura di 110-115° perdette una sola molecola di acqua (calcolato 2,67 trovato 2,32). Il composto così parzialmente deacquificato conteneva Hg $^{0}/_{0}$ 59,75 : il calcolo per $Hg^2NNO^3, 2NO^3NH^5, H^2O$ richiede Hg 61,16.

Negli esperimenti VII ed VIII si ottenne 10,19 e 10,35 di ammoniaca $^{0}/_{0}$ di sostanza.

Per l'equazione B si calcola 10,12.

Nel corso di queste indagini ho ottenuto il composto:

g $Hg^2NNO^3, 2NO^3NH^4$.

Ho già accennato come esso si produca quando il composto *c* viene trattato con una soluzione bollente di azozato d'ammonio al 50 $^{0}/_{0}$. Lo preparai anche aggiungendo uno sciolto di azotato d'ammonio dello stesso titolo ad una soluzione concentrata dell'azotato basico $Hg^2O(NO^3)^2$.

Si separa in forma di aghi trasparenti , scoloriti i quali stando all'aria divengono presto opachi.

L'acqua fredda lo decompone sottraendogli azotato d'ammonio e trasformandolo nel composto *c*. L'acqua bollente lo trasforma in nitrato di mercuriammonio.

Stemperato nell'acqua e trattato con idrogeno solforato forma solfuro di mercurio ed azotato d'ammonio.

Si scioglie nell'ammoniaca: la soluzione per lenta evaporazione depone il sale *e* ben cristallizzato in ottaedri.

La luce non lo altera.

Seccato all'aria, diede ali'analisi i numeri seguenti:

IX. gr. 1,6287 di sostanza fornirono gr. 0,7681 di HgS e gr. 0,5431 di NO^3NH^4;

X. gr. 1,5763 di sostanza fornironog r. 1,008 di HgS e gr. 0,7086 di NO^3NH^4;

XI. gr. 1,0448 di sostanza trattati all'ebollizione con Na^2S fornirono gr. 0,0986 di NH^3;

XII. gr. 0,9205 di sostanza trattati con bromuro d'ammonio diedero gr. 0,0867 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0179;

XIII. gr. 0,3581 di sostanza trattati con bromuro d'ammonio diedero gr. 0,034 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,007.

	calcolato per $Hg^2NO^3, 3NO^3NH^4$	trovato IX	X	XI	XII	XIII
Hg	55,87	55,24	55,12	—	—	—
N^2O^5	30,18	30,87	30,34	—	—	—
N mercuriamm.co 1,96 }	7,82	—	—	—	1,94	1,95
		—	—	7,77	—	—
N ammoniacale 5,86 }		—	—	—	—	—

La quantità di ammoniaca ottenuta negli esperimenti XII e XII fu p. $^0/_0$ di sostanza 9,42 e 9,49.

Per l'equazione B si calcola 9,50.

Le combinazioni ammoniacali dell' azotato mercurico sopra descritte, si riducono adunque a cinque. Esse non rappresentano che o azotato di mercuriammonio o combinazioni di questo sale coll'azotato d'ammonio.

b, *d* $Hg^2N.NO^3$
c $3Hg^2N.NO^3,NO^3NH^4,2H^2O$
a, e $Hg^2N.NO^3,NO^3NH^4,H^2O$
f $Hg^2N.NO^3,2NO^3NH^4,2H^2O$
g $H^2gN.NO^3,3NO^3NH^4$.

Solfati doppi di mercuriammonio e d'ammonio.

Nell'opera del Gmelin (1) sono descritti i seguenti composti :

h $2NH^3,3HgO.SO^3$
i $2NH^3,2HgO.SO^3$
j $2NH^3,HgO.SO^3$
k $2NH^3,HgO.SO^3,H^2O$
l $3([NH^2.Hg.O.Hg]^2,O^2.SO^2),(NH^2.Hg).O^2.SO^2$.
m $\left.\begin{matrix} NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg).O. \\ NH^2(Hg.O.Hg).O. \end{matrix}\right. SO^2$

I composti *h*, *i*, *j*, furono ottenuti da Millon (2) aggiungendo solfato mercurico all' ammoniaca concentrata e fredda fino a che

(1) Gmelin op. cit., pag. 825.

(2) Ann. de Chim. et de Phys. [3] 18. 402.

se ne scioglie ed abbandonando ad evaporazione sopra la calce viva in atmosfera satura di gaz ammoniaco.

Operando sopra 100 cc. di ammoniaca e raccogliendo i primi cristalli formatisi, ebbe il composto *h*: da 70 cc. di ammoniaca, raccogliendo pure i primi cristalli, ottenne il composto *i*; e con 40 cc., lasciando evaporare fino a secco, ebbe il composto *j*.

È poco verosimile che in queste condizioni si formino prodotti diversi, essendo il rapporto tra le sostanze reagenti costante.

Ho sperimentato la preparazione dei tre composti.

I primi cristalli che ottenni operando con 100 e con 70 cc. di ammoniaca erano ottaedrici ed avevano una composizione corrispondente a quella del solfato di mercuriammonio $(Hg^2N)^2SO^4,2H^2O$. Abbandonando a nuova evaporazione i liquidi, ebbi altri prodotti che fornirono risultati analitici discordanti per diverse preparazioni.

Operando con 40 cc. di ammoniaca ebbi un prodotto che per certe preparazioni fornì alla analisi numeri corrispondenti alla formola *j*. Mi restò sempre però il dubbio che si trattasse di una miscela di diverse sostanze.

k $2NH^3,HgO.SO^3,H^2O$.

Fu preparato da Schmieder aggiungendo ossido giallo di mercurio ad una soluzione fredda di solfato d' ammonio fino a saturazione ed evaporando. Nel trattato di Gmelin non è indicato il grado di concentrazione che deve avere questa soluzione. Sono riuscito alla preparazione, dopo diversi tentativi, impiegandone una al 20 %, alla quale aggiunsi ossido giallo di mercurio fino a che le ultime porzioni mostrarono di stentare molto a sciogliersi. Il liquido filtrato, esposto a lenta evaporazione, fornì il composto di Schmieder ben cristallizzato in aghi trasparenti che si conservarono inalterati all'aria ma divennero presto opachi stando sopra l'acido solforico.

Seccato all'aria dimostrò contenere Hg 57,70 % SO^3 22,48 N totale 8,31, H^2O 5,21. Il calcolo richiederebbe Hg 57,47 SO^3 22,99 N totale 8,05 H^2O 5,17. Schmieder ottenne Hg 57,41 SO^3 23,12 N totale 8,04 H^2O 5,17:

XIV. gr. 1,2106 di sostanza trattati, con bromuro d'ammonio diedero gr. 0,1207 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0249;

XV. gr. 0,7392 di sostanza diedero gr. 0,0748 di NH^3, $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0154.

Quindi l'azoto mercuriammonico risultò in media 2,07 %.

La composizione di questa sostanza si può quindi rappresentare colla formola $(Hg^2N)^2SO^4,3SO^4(NH^4)^2,4H^2O$ per la quale l' azoto mercuriammonico è 2,01 %.

Tale costituzione è confermata dal fatto che il composto trattato con acqua fredda perde la massima parte del solfato d' ammonio trasformandosi nel composto *l*. L'acqua bollente lo scompon- ancora profondamente seguitando indefinitivamente ad asportarne solfato d' ammonio e modificandone la composizione in modo da avvicinarsi grado grado a quella del semplice solfato di mercuriammonio.

La quantità di ammoniaca ottenuta negli esperimenti XIV e XV fu 9,97 e 10,12 p. % di sostanza: per l'equazione C si calcola 9,65.

l $3([NH^2Hg.O.Hg]^2.O.SO.^2),(NH^2Hg)O^2.SO^2$.

L'ottenni seguendo il processo di Schmieder, cioè trattando con acqua fredda il composto precedente fino a che il liquido di lavamento non intorbidava più il cloruro di bario.

Seccato all' aria ed analizzato dimostrò contenere Hg 82,17 SO^3 8,99 N totale 2,96. Il calcolo richiede Hg 82,16 SO^3 9,34 N totale 3,31. Schmieder ottenne in media Hg 82,16 SO^3 9,34 N totale 3,31.

XVI. gr. 0,4248 di sostanza trattati con bromuro d'ammonio diedero gr. 0,0604 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0124;

XVII. gr. 0,6118 di sostanza diedero gr. 0,0867 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0175.

Quindi l'azoto mercuriammonico risultò in media 2,89 %.

Contrariamente a quanto osservò lo Schmieder questo composto scaldato a 115° perde acqua o precisamente nella proporzione media del 2,97 %.

Questi fatti inducono ad ammettere che la sua costituzione sia $7(Hg^2N)^2SO^4,SO^4(HH^4)^2,12H^2O$ per la quale si calcola: N mercuriammonico 2,88; H^2O 3,17 %.

Il composto deacquificato corrispose per la sua composizione alla formola $7(Hg^2N)^2SO^4,SO^4(NH^4)^2$: calcolato Hg 84,85 SO^3 9,70; trovato Hg 84,50 SO^3 9,82.

L'ammoniaca ottenuta negli esperimenti XVI e XVII corrispose a 14,22 e 14,17 p. % di sostanza: per l' equazione C si calcola 13,95.

$$m \quad \begin{matrix} NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg).O. \\ NH^2(Hg..O.Hg).O \end{matrix} SO^2$$

Fu ottenuto da Schmieder sciogliendo il composto *k* nell' acido solforico diluito e precipitando la soluzione mediante idrossido di potassio.

In queste condizioni, come era facile prevedere, ottenni semplicemente del solfato di mercuriammonio.

Nel corso delle ricerche sopra questi composti mi riuscì di ottenere il seguente nuovo prodotto:

$$n \quad 5(Hg^2N)^2SO^4,14SO^4(NH^4)^2,16H^2O.$$

Esso si forma trattando la soluzione di solfato mercurico nell'ammoniaca con uno sciolto di questo gaz saturo a 0°. E lo si ottiene di costante composizione qualunque sia il volume di soluzione del solfato impiegata.

Questo fatto induce a dubitare che i solfati ottenuti da Millon siano veramente specie chimiche.

Per la preparazione procedetti nel modo seguente. Gettai a piccolo prese nella ammoniaca (d = 0,906) del solfato di mercurio puro e ben secco, fino a che se ne sciolse.

Filtrai ed al filtrato aggiunsi un volume circa di ammoniaca satura a 0°. La massa si divise in due strati perfettamente limpidi. Dopo ventiquattro ore, nello strato inferiore si osservavano dei bellissimi cristalli aventi le apparenze di prismi retti a sezione quadrata. Questi cristalli spremuti fra carta e seccati all'aria divennero presto opachi.

Il nuovo composto trattato con acqua fredda perde solfato di ammonio e fornisce il prodotto *l*.

Stemperato nell'acqua e trattato con idrogeno solforato produce

solfuro di mercurio ed una soluzione perfettamente neutra di solfato d'ammonio.

Si scioglie con facilità nell' ammoniaca: la soluzione stando all'aria od in atmosfera limitata in presenza dell' acido solforico, depone del solfato di mercuriammonio cristallizzato in eleganti ottaedri trasparenti, leggermente colorati di giallo.

È inalterabile per opera della luce.

Seccato all'aria fornì all'analisi i numeri seguenti:

XVIII. gr. 0,8702 di sostanza fornirono gr. 0,6024 di HgS e gr. 0,5598 di $SBaO^4$;

XIX. gr. 2,1445 di sostanza fornirono gr. 1,4830 di HgS e gr. 1,3747 di $SBaO^4$;

XX. gr. 0,8353 di sostanza fornirono gr. 0,5728 di HgS e gr. 0,5436 di $SBaO^4$;

XXI. gr. 0,9660 di sostanza trattati con Na^2S fornirono gr. 0,0867 di NH^3;

XXII. gr. 1,644 di sostanza trattati con Na^2S fornirono gr. 0,1445 di NH^3;

XXIII. gr. 0,7583 di sostanza trattati con bromuro d' ammonio fornirono gr. 0,0799 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0165;

XXIV. gr. 0,3542 di sostanza trattati con bromuro d' ammonio fornirono gr. 0,0374 di NH^3; $\frac{1}{4}$ N = gr. 0,0078;

XXV. gr. 0,774 di sostanza seccati a 115-125° perdettero in peso gr. 0,0376;

XXVI. gr. 0,6822 di sostanza seccati a 115-120° perdettero in peso gr. 0,0321.

Cioè per cento:

	XVIII.	XIX.	XX.	XXI	XXII.	XXIII.	XXIV.	XXV.	XXVI.
Hg	59,68	59,62	59,11	—	—	—	—	—	—
SO^3	22,09	22,01	22,34	—	—	—	—	—	—
N merc.	—	—	—	—	—	2,17	2,19	—	—
N totale	—	—	—	7,39	7,24	—	—	—	—
H^2O	—	—	—	—	—	—	—	4,86	4,71

Questi risultati corrispondono abbastanza bene per la for-

mola $5(Hg^2N)^2SO^4$, $14SO^4(NH^4)^2$, $16H^2O$ per la quale si calcola:

Hg		59,11
SO^3		22,50
N ammoniacale	= 5,80	7,87
N mercuriammonico	= 2,07	
H^2O		4,26

Il prodotto deacquificato fu sottoposto all'analisi:

XXVII. gr. 0,7338 di sostanza fornirono gr. 0,532 di HgS e gr. 0,4942 di $SBaO^4$.

calcolato per per $5(Hg^2N)^2SO^4,14SO^4(NH^4)^2$	trovato XXVII
Hg 61,84	62,50
SO^3 23,50	23,11

La quantità di ammoniaca ottenuta negli esperimenti XXIII e XXIV fu 10,53 e 10,56 °/₀ di sostanza: per l'equazione C si calcola 10,07.

Le descritte combinazioni ammoniacali del solfato mercurico non sono adunque che, o semplice solfato di mercuriammonio o combinazioni molecolari di questo sale col solfato d'ammonio.

k $(Hg^2N)^2SO^4,3SO^4(NH^4)^2\ 4H^2O$
l $7(Hg^2N)^2SO^4SO^4(NH^4)^2.12H^2O$
m $(Hg^2N)^2SO^4,2H^2O$
n $5(Hg^2N)^2SO^4,14SO^4(NH^4)^2,16H^2O$

Combinazioni dell'ioduro di mercuriammonio.

Nel trattato di Gmelin (1) oltre all' ioduro di *ossidimercuriammonio* $NH^2(Hg.O.Hg)I$ che Rammelsberg (2) dimostra essere *ioduro di mercuriammonio* idrato, Hg^2NI,H^2O corrispondente al cloruro,

(1) Gmelin op. cit., pag. 839 e seg.
(2) Rammelsberg op. cit., 339.

sono descritti i due composti seguenti:

$$o \quad NH^3,HgI^2$$
$$p \quad 2NH^3,HgI^2$$

per i quali Rammelsberg ammette le costituzioni

$$o \quad Hg\begin{cases} NH^3I \\ NH^3I \end{cases} + HgI^2$$

$$p \quad Hg\begin{cases} NH^3I \\ NH^3I \end{cases}$$

fondandosi verosimilmente sul fatto che ambedue i composti stando all'aria o, meglio, in contatto dell'acqua perdono ammoniaca e si trasformano in ioduro mercurico.

Rammelsberg stesso poi assicura che non sono conosciute combinazioni dell'ioduro di mercuriammonio coll'ioduro d'ammonio, corrispondenti ai precipitati bianchi (1).

o NH^3,HgI^2.

Fu descritto da Rammelsberg e da Nessler.

Si hanno per la sua preparazione diversi processi. Lo ottenni con uno dei processi di Rammelsberg, facendo agire cioè l'ammoniaca sull'ioduro mercurico fino ad averlo trasformato in una polvere bianca. Lo ottenni anche facendo agire una soluzione di carbonato d'ammonio sull'ioduro mercurico di recente precipitato e conservato umido. Dalla massa si svolge anidride carbonica e la reazione è finita dopo poche ore. Impiegando il ioduro secco occorrono diversi giorni.

Il composto preparato coll'uno e coll'altro processo fu spremuto fra carta e messo a seccare sopra la calce viva, in atmosfera di ammoniaca.

Venendo al contatto dell'aria assume prontamente l'aspetto dell'ioduro mercurico. Tale fenomeno avviene molto più presto per

(1) Journ. für prakt. Chemie 38. 558.

opera dell' acqua: in ambo i casi si ha un forte svolgimento di ammoniaca.

Decomposto con idrogeno solforato, in presenza dell'acqua, fornisce solfuro di mercurio ed una soluzione di ioduro d' ammonio fortemente acida per acido iodidrico.

Nelle mie ricerche, dopo avere, medianti i soliti processi, determinato il mercurio, il iodo e l' azoto totale, ho proceduto alla determinazione dell'ammoniaca che si svolge per azione dell'acqua, operando tanto a freddo che a caldo.

XXVIII. gr. 1,569 di sostanza fornirono gr. 0,7884 di HgS
XXIX. gr. 1,2654 " " gr. 1,2352 di AgI
XXX. gr. 1,3638 " " gr. 0,6952 di HgS
XXXI. gr. 1,4541 " " gr. 1,4241 di AgI
XXXII. gr. 1,9256 " " gr. 0,9756 di HgS
XXXIII. gr. 1,4058 di sostanza distillati con soluzione di Na^2S diedero gr. 0,0646 di NH^3
XXXIV. gr. 2,3818 di sostanza distillati con soluzione di Na^2S diedero gr. 0,1114 di NH^3
XXXV. gr. 2,4428 di sostanza trattati all' ebollizione con acqua distillata produssero gr. 0,0978 di NH^3. Dopo l'operazione si filtrò e dalla materia polverosa rossa, rimasta sul filtro, si potè, mediante levigazione, separare una polvere color *kermes* che si constatò essere ioduro di mercuriammonio.
XXXVI. gr. 2,5922 di sostanza furono messi, insieme a poca acqua, entro recipiente poco profondo e molto esteso che fu collocato sotto una campana in presenza di un volume misurato di acido ossalico N. Si svolsero gr. 0,1088 di NH^3. Il residuo di questa operazione dimostrò contenere ioduro di mercuriammonio: diffatti addizionato di uno sciolto di bromuro d'ammonio svolse quantità significanti di ammoniaca.

I risultati ottenuti nelle determinazioni del mercurio, dell' iodo e dell'azoto totale danno p. °/₀ di sostanza:

	XXVIII.	XXIX.	XXX.	XXXI.	XXXII.	XXXIII.	XXXIV.
Hg	43,31	—	43,94	—	43,68	—	—
I	—	52,75	—	52,93	—	—	—
N totale	—	—	—	—	—	3,78	3,85

Per la formola NH^3HgI^2 si calcola:

$$\left.\begin{array}{l} Hg\ 42,46 \\ I\ 53,93 \end{array}\right\} HgI^2 = 96,39$$

$$\left.\begin{array}{l} N\ 2,97 \\ H\ 0,64 \end{array}\right\} NH^3 = 3,61$$

Nel trattato di Gmelin non sono indicati i processi analitici seguiti da Rammelsberg e da Nessler per istabilire la composizione di questa sostanza. Non mi fu possibile consulare le Memorie originali. I risultati sono rappresentati con HgI^2 ed NH^3.

Rammelsberg ottenne HgI^2 96,36 e NH^3 3,64; Nessler HgI^2 96,10 NH^3 3,90.

I risultati da me ottenuti si discostano troppo dalle quantità calcolate per quella formola.

È mio avviso che per questo composto si debba ammettere la formola $3Hg^2NI,4HgI^2,8INH^4$.

	calcolato	trovato in media
Hg	43,49	43,64
I	52,47	52,84
N	3,36	3,82
H	0,69	—

Questa teoria oltre che sui risultati analitici è fondata anche sul modo di comportarsi del prodotto al contatto dell'acqua. Esso svolge ammoniaca e lascia una miscela di ioduro di mercurio e di ioduro di mercuriammonio (1).

A me pare logico ammettere che questo fenomeno sia dovuto ad una reazione interna suscitata dall'acqua; reazione per effetto

(1) Non è ammissibile che questo ioduro di mercuriammonio provenga dalla reazione $2HgI^2 + 4NH^3 = Hg^2NI + 3INH^4$; perchè il ioduro d'ammonio e quello di mercuriammonio che così si produrrebbero danno in quelle condizioni, cioè quando l'ammoniaca può facilmente dileguarsi, la reazione inversa; cioè $3NH^4I + Hg^2NI = 2HgI^2 + 4NH^3$ (equazione A).

della quale il ioduro d' ammonio reagendo sull' ioduro di mercuriammonio forma ammoniaca e ioduro mercurico.

L'avere nel residuo della reazione insieme all' ioduro mercurico ancora dell' ioduro di mercuriammonio dimostra che il ioduro di ammonio è in quantità insufficiente a produrre una completa scomposizione.

L' equazione seguente dà la spiegazione dei risultati ottenuti negli esperimenti XXXV e XXXVI:

$$3(3Hg^2NI,4Hg.^2,8INH^4) = Hg^2NI + 28HgI^2 + 32NH^3$$

Secondo questa eguaglianza cento parti di sostanza decomponendosi per opera dell'acqua debbono produrre 3,94 di ammoniaca: nell' esperimento XXXV se ne ebbe 4,00 e nell' esperimento XXXVI se ne ebbe 4,20.

L'ammoniaca ottenuta in questi esperimenti fu in media 4,10. Tre quarti dell'azoto nella medesima contenuto, debbono rappresentare l'azoto ammoniacale del composto.

Questo azoto risulta 2,53 $^0/_0$: per la formola $3Hg^2NI,4HgI^2,8INH^4$ si calcola 2,44.

p $2NH^3,HgI^2$.

Fù descritto da Rose, da Nessler e da altri: Lo preparai col metodo di Nessler, aggiungendo cioè ammoniaca satura a 0° ad una soluzione di ioduro mercurico nell'ioduro di potassio.

Avendo sostituito all'ioduro di potassio il ioduro d'ammonio, ho verificato che si ottiene lo stesso risultato.

Seccato sopra la calce viva in atmosfera di ammoniaca, diede all' analisi: Hg 41,16 I 52,35 N totalo 5,98. Il calcolo richiede Hg 40,98 I 52,05 N totale 5,74.

Lasciato in digestione nell' acqua produce ioduro mercurico ed ammoniaca. Gettandolo a piccole prese in una grande massa di liquido e procedendo rapidamente alla levigazione si ottiene del ioduro di mercuriammonio: il liquido insieme a molta ammoniaca contiene quantità apprezzabile di iodo. Però l' origine dell' ioduro di mercuriammonio in questa reazione è dubbia perchè esso po-

trebbe provenire tanto da una semplice separazione operata dal solvente, quanto dall'azione dell'ammoniaca sull'ioduro di mercurio.

Sospeso nell'acqua e scomposto con idrogeno solforato fornisce solfuro di mercurio ed uno sciolto neutro di ioduro d'ammonio.

Non si hanno per ora fatti sperimentali diretti che guidino alla conoscenza della costituzione di questo composto.

Però una delle condizioni in cui esso si produce autorizza ad ammettere la formola $Hg^2NI,3INH^4$.

Ho detto sopra che si forma quando in una soluzione di ioduro mercurico nell' ioduro d' ammonio si versi dell' ammoniaca. Nelle stesse condizioni si possono ottenere il cloruro ed il bromuro corrispondenti. Difatti dalla soluzione di cloruro mercurico nel sale ammoniaco, l' ammoniaca separa il precipitato bianco fusibile $Hg^2NCl, 3ClNH^4$: dalla soluzione di bromuro mercurico nel bromuro d'ammonio l'ammoniaca separa il composto $Hg^2NBr,3BrNH^4$ da me già descritto (1).

Accettata quella costituzione, la ragione per cui il composto si risolve tanto facilmente in ammoniaca e ioduro mercurico è evidente: essa sta nell'equazione A:

$$Hg^2NI,3INH^4 = 2HgI^2 + 4NH^3.$$

Mi occupo tuttora dei composti mercuriammonici.

Università di Parma. Giugno 1890.

---

(1) Gazz. Chim. loc. cit.

Sugli acidi cresolcinnamici e metacresolglicolico;

Nota di A. OGLIALORO ed O. FORTE.

Abbiamo preparato i tre acidi orto, meta o paracresolcinnamici, corrispondenti alla formola

$$C_6H_5-CH=C(OC_6H_4.CH_3)-COOH$$

scaldando al solito in apparecchio a ricadere per 6 ore a 160° C. a bagno di olio, o per circa 50 ore in 6 giorni ed a bagno di acqua salata, quantità equimolecolari dei sali di sodio dei corrispondenti acidi cresolglicolici con aldeide benzoica ed una quantità di anidride acetica uguale a quattro volte quella dell'aldeide impiegata. Oltre i tre acidi suddetti descriveremo in questa nota, anche l' acido metacresolglicolico, che non era stato ancora da altri preparato.

Acido ortocresolcinnamico.—Quest'acido è stato purificato trattando, come si è detto altre volte per composti analoghi, il prodotto della reazione con acqua, separando l' acido grezzo, trasformandolo in sale di sodio e riprecipitandolo con acido cloridrico, dopo aver tolta per mezzo dell' etere quel poco di aldeide benzoica che non aveva preso parte alla reazione. L' acido così riottenuto venne trattato parecchie volte con acqua bollente, nella quale si sciolse l' acido cresolglicolico, che non aveva reagito, e restò indisciolto il nuovo acido, che venne purificato o cristallizzandolo più volte da una mescolanza di alcool ed acqua, o meglio trasformandolo in sale di bario e riottenendolo dal sale puro.

L' acido ortocresolcinnamico cristallizzato dalla soluzione idroalcoolica si presenta in prismetti bianchi fusibili a 167-168°. È solubilissimo nell'alcool, specialmente caldo, e discretamente solubile, anche a freddo, nell'etere, nel cloroformio e nella benzina; ma quasi insolubile nell'etere di petrolio.

I. gr. 0,1993 di esso, bruciati con ossido di rame, diedero gr. 0,5533 di CO_2 e gr. 0,1016 di H_2O;

II. gr. 0,2030 diedero gr. 0,5621 di CO_2 e gr. 0,1019 di H_2O.

Donde si calcola:

	I.		II.
Carbonio =	75,71	;	75,51 %
Idrogeno =	5,66	;	5,57 „

la teoria per la formola $C_{16}H_{14}O_3$ vuole:

Carbonio = 75,59 %
Idrogeno = 5,51 „

Sale di bario $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba . H_2O$. — Questo sale venno preparato sciogliendo a caldo l' acido nella soluzione d' idrato baritico e precipitando l' eccesso di base per mezzo di una corrente di anidride carbonica. È poco solubile nell' acqua anche calda, dalla quale, del resto, per svaporamento si può ottenere cristallizzato. Lasciato per un giorno tra carta all'aria, e poi analizzato, ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,4079 di sale, trattati con acido solforico, diedero gr. 0,1413 di solfato baritico;

II. gr. 1,8264 di sale, scaldati per 2 ore a 150°, hanno perduto di peso gr. 0,0412; e perciò:

Bario = 20,36 %
Acqua = 2,25 „

la teoria per il sale contenente una molecola di acqua richiede:

Bario = 20,72 %
Acqua = 2,72 „

Sale di argento $C_{16}H_{13}O_3$ Ag. — Venne preparato precipitandolo col nitrato d' argento dalla soluzione del sale di bario. Raccolto su filtro e lavato bene, fu compresso prima tra carta e poi lasciato parecchi giorni sotto una campana con acido solforico. Qualche volta l' abbiamo seccato scaldandolo a 100° in una stufa, ma subisce un principio di decomposizione.

I. gr. 0,2731 di sale, di quello seccato alla stufa, calcinati, lasciarono gr. 0,0811 di argento;
II. gr. 0,2573 di sale, della porzione lasciata sopra acido solforico, fornirono gr. 0,0751 di argento.

E quindi calcolando per cento si ha:

	I.		II.
Argento =	29,66	;	29,18

la teoria vuole 29,91 di argento.

Etere metilico $C_{17}H_{16}O_3$. — Fu ottenuto scaldando pesi equimolecolari di ortocresolcinnamato d'argento e ioduro di metile per due ore a bagno-maria in apparecchio a ricadere.

Il prodotto venne estratto più volte con alcool assoluto; la soluzione alcoolica distillata, ed il residuo cristallizzato da un miscuglio d'acqua ed alcool. Si ebbero così delle laminette incolore, fusibili a 61°, solubilissime nell'alcool e nell'etere, solubili nell'etere di petrolio e cloroformio, poco nella benzina, insolubili nell'acqua. Seccate sull'acido solforico ed analizzate diedero i seguenti risultati:

gr. 0,2083 di sostanza, bruciati con ossido di rame, fornirono gr. 0,5838 di CO_2 e gr. 0,1151 di H_2O.

E calcolando per cento si ha:

Carbonio = 76,43
Idrogeno = 6,13

la teoria richiede:

Carbonio = 76,12
Idrogeno = 5,97

Bromoderivato. — Trattando la soluzione del suddetto etere nell' alcool metilico con una quantità di bromo di poco più di quella corrispondente a due atomi, il liquido non si colora, come vedremo che avviene nel caso degl'isomeri meta e para, e perciò si continuò ad aggiungere ancora bromo, sino a che non venne più assorbito e il liquido restò colorato in rosso bruno; fu allora scaldato per 2 ore a ricadere e lasciato raffreddare.

Si ebbero così cristallizzate delle scagliette gialle splendenti

fusibili a 231°, che furono raccolte, seccate sull'acido solforico ed analizzate col metodo di Piria.
gr. 0,2001 di sostanza diedero gr. 0,3076 di bromuro d' argento; donde :

Bromo = 65,31 %

Si tratta, quindi, non di un derivato di sola addizione, come vedremo che si forma nel caso degli altri due isomeri, e pel quale la teoria richiede :

Bromo = 37,38 %,

ma di un prodotto anche di sostituzione che si accorda con la formola $C_{17}H_{13}Br_6O_3$, pel quale si richiede:

Bromo = 64,51 %

Non avendo sufficiente quantità di materiale a nostra disposizione, non abbiamo potuto per ora determinare le condizioni per ottenere il suddetto bromoderivato di sola addizione, epperò ci proponiamo di ritornare prossimamente su tale soggetto.

Acido metacresolglicolico $C_9H_{10}O_3$. — Quest'acido è stato da noi preparato in modo analogo agl' isomeri orto e para, cioè facendo fondere insieme a bagno-maria pesi equimolecolari di metacresol ed acido monocloracetico, e quindi aggiungendo una quantità di soluzione di soda caustica (densità = 1,3) quadrupla di quella del cresol. Il prodotto si rapprese per raffreddamento in una massa cristallina, che fu raccolta su filtro, compressa fortemente fra carta, indi disciolta in acqua ed acidificata con acido cloridrico. L'acido così ottenuto fu raccolto, lavato bene e cristallizzato dall' acqua bollente, da cui si ottenne in aghi piccolissimi, bianchi, fusibili a 102°.

All'analisi fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,2107 di sostauza diedero gr. 0,5042 di CO_2 e gr. 0,1208 di H_2O;
II. gr. 0,2141 di sostanza diedero gr. 0,5120 di CO_2 e gr. 0,1218 di H_2O;
III. gr. 0,2190 di sostanza fornirono gr. 0,5280 di CO_2 e gr. 0,1280 di H_2O;

IV. gr. 0,2397 di acido diedero gr. 0,5728 di CO_2 e gr. 0,1352 di H_2O.

E calcolando per cento si ha:

	I.	II.	III.	IV.
Carbonio =	65,25 ;	65,22 ;	65,08 ;	65,17
Idrogeno =	6,36 ;	6,32 ;	6,49 ;	6,26

La teoria per l'acido metacresolglicolico richiede:

Carbonio = 65,06 %
Idrogeno = 6,02 „

Sale di bario $(C_9H_9O_3)_2Ba + 6H_2O$. — Fu ottenuto trattando, al solito, l' acido con soluzione d' idrato baritico e scomponendo l'eccesso di questo con anidride carbonica. Cristallizza dall' acqua bollente in masse mammellonari costituite da aghetti bianchi sottilissimi. Lasciato asciugare all'aria ed analizzato diede:

I. gr. 1,8674 di sale, scaldati per 3 ore a 110-120°, perdettero gr. 0,3371 di acqua;

II. gr. 0,4774 di sale, scaldati con acido solforico, fornirono gr. 0,1913 di solfato baritico;

III. gr. 0,3542 di sale diedero gr. 0,1423 di solfato baritico;

IV. gr. 0,8181 di sale anidro diedero gr. 0,4044 di solfato baritico;

e per cento:

	I.	II.	III.	IV.
Acqua di cristallizzazione =	18,08	—	—	—
Bario nel sale idrato =	—	23,54;	23,62	—
Bario nel sale anidro =	—	—	—	29,06

Per la formola suddetta si calcola:

Acqua di cristallizzazione = 18,78 %
Bario nel sale idrato = 23,82 „
Bario nel sale anidro = 29,33 „

Acido metacresolcinnamico. — Quest'acido venne preparato e purificato come l' isomero orto. Esso si presenta in aghetti bianchi

fusibili a 155°, solubissimi nell'alcool e nell' etere. Seccati sull' acido solforico ed analizzati diedero i seguenti risultati :

I. gr. 0,2149 di sostanza fornirono gr. 0,5967 di CO_2 e gr. 0,1102 di H_2O;

II. gr. 0,2136 di sostanza diedero gr. 0,5931 di CO_2 e gr. 0,1101 di H_2O;

donde si calcola ;

	I.	II.
Carbonio =	75,72 ;	75,71 °/o
Idrogeno =	5,69 ;	5,62 „

Non abbiamo potuto studiare il sale baritico di questo acido, giacchè concentrando la sua soluzione acquosa per averlo cristallizzato, si ha decomposizione.

Sale di argento. — Fu ottenuto precipitando la soluzione neutra del sale ammonico con nitrato d'argento. Esso è bianco, poco alterabile alla luce; raccolto su filtro, lavato ripetutamente con acqua, indi seccato sull' acido solforico ed analizzato diede il risultato seguente :

gr. 0,3233 di sale, calcinati, lasciarono gr. 0,0958 di argento; e quindi:

Argento = 29,63 °/o

Etere metilico. — Per ottenere questo composto fu proceduto in modo perfettamente identico all' isomero orto; però non fu possibile in alcun modo averlo cristallizzato coi solventi ordinarii, ma sempre di aspetto molle e poco adatto ad essere sottoposto all'analisi. Ci limitammo, perciò, a prepararne e studiarne il bromoderivato.

Bromoderivato. — La soluzione dell' etere suddetto nell' alcool metilico, trattata con piccolo eccesso di bromo e scaldata per 2 ore a ricadere, lascia cristallizzare, per spontanea evaporazione, delle tavole rombiche, incolore, fusibili a 109°, che, analizzate col metodo di Piria, fornirono i seguenti risultati :

gr. 0,2704 di sostanza diedero gr. 0,2397 di bromuro d' argento; donde :

Bromo = 37,72 °/o

la teoria per $C_{17}H_{16}Br_2O_3$ vuole :

Bromo = 37,38 °/o

Acido paracresolcinnamico. — Quest'acido è stato preparato come

i due precedenti isomeri; però, malgrado molti tentativi, non siamo riusciti ad ottenerlo completamente puro. Quello da noi ottenuto si presenta in aghetti bianchi fusibili a 159-160°, solubili nell'alcool, etere e benzina, ed in molte analisi ci ha dato sempre carbonio in difetto; le migliori analisi hanno dato:

I. gr. 0,2008 di acido fornirono gr. 0,5495 di CO_2 e gr. 0,0968 di H_2O;

II. gr. 0,1878 di sostanza fornirono gr. 0,5142 di CO_2 e gr. 0,0951 di H_2O;

III. gr. 0,2032 di sostanza diedero gr. 0,5582 di CO_2 e gr. 0,1052 di H_2O;

IV. gr. 0,2111 di acido fornirono gr. 0,5782 di CO_2 e gr. 0,1084 di H_2O;

donde calcolando per cento si ha:

	I.	II.	III.	IV.
Carbonio =	74,83 ;	74,67 ;	74,91 ;	74,69
Idrogeno =	5,35 ;	5,62 ;	5,75 ;	5,70

Anche per quest'acido, come per l'isomero meta, non ci fu possibile ottenere cristallizzato il sale baritico dalla soluzione acquosa. Il sale di magnesio, ottenuto per trattamento del sale baritico con la quantità strettamente necessaria di solfato di magnesio, si depone dalla sua soluzione acquosa calda sotto un aspetto molle; cosicchè nemmeno potemmo studiarlo.

Sale di argento. — Le analisi di questo sale fornirono risultati che più si avvicinano a quelli voluti dalla teoria.

Infatti:

I. gr. 0,2359 di sostanza, bruciati con ossido di rame, diedero gr. 0,4580 di CO_2 e gr. 0,0741 di H_2O;

II. gr. 0,2343 di sale diedero gr. 0,4520 di CO_2 e gr. 0,0734 di H_2O;

III. gr. 0,2102 di sostanza calcinati lasciarono gr. 0,0627 di argento.

E calcolando per cento si ha:

	I.	II.	III.
Carbonio =	52,95 ;	52,61	—
Idrogeno =	3.60 ;	3,48	—
Argento =	—	—	29,93

per la teoria si calcola:

Carbonio = 53,18
Idrogeno = 3,60
Argento = 29,91

Etere metilico.—Per la pre parazione di questo composto fu anche seguito lo stesso metodo usato pel derivato orto. Il prodotto finale della reazione è una sostanza molle di color giallo bruno, che non si solidifica nemmeno dopo moltissimi giorni di riposo; tentammo cristallizzarlo da diversi solventi, ma non vi potemmo riuscire. Financo distillato nel vuoto esso conserva lo stesso aspetto molle; però si ottiene perfettamente incoloro.

Bromoderivato. — L'azione del bromo sopra il suddetto etero metilico fu operata egualmente come per l'isomero precedente. Il prodotto bromurato cristallizza dall' alcool metilico, per evaporazione spontanea, in grosse tavole rombiche, che, ricristallizzate, erano perfettamente incolori, trasparenti, dotate di splendore adamantino, fusibili a 124-125°.

All'analisi ha dato:

Bromo = 36,71 %

mentre la teoria pel derivato di addizione richiede:

Bromo = 37,38 %.

Cosicchè, riassumendo, si ha:

	ORTO	META	PARA
Cresoli $H-O-C_6H_4-CH_3$	P.f. 30°	liq.	P.f. 36°
Acidi cresolglicolici $H_2C(COOH)-O-C_6H_4-CH_3$	P.f. 151-152° O. e C.	P.f. 102° O. e F.	P.f. 135-136° Gabriel

Sali baritici.

$\bar{A}_2Ba . 4Aq.$	$\bar{A}_2Ba . 6Aq.$	$\bar{A}_2Ba . 2Aq.$

Acidi cresolcinnamici

$$C_6H_5-CH=C-COOH$$
$$|$$
$$O-C_6H_4-CH_3$$

P.f. 167-168°	P.f. 155°	P.f. 159-160°

Eteri metilici $C_{17}H_{16}O_3$

P.f. 61°	liq.	liq.

Composti bromurati

$C_{17}H_{12}Br_6O_3$	$C_{17}H_{16}Br_2O_3$	$C_{17}H_{16}Br_2O_3$
P.f. 231°	P. f. 109°	P.f. 124-125°

Istituto Chimico della R. Università, Napoli 1890,

Azione del joduro di metile sulla furfurilammina.

Nota di MENOTTI ZENONI.

Non essendo ancora noto il modo di comportarsi della furfurilammina col joduro di metile, ho intrapreso lo studio di tale reazione, nella speranza di ottenere, per decomposizione dell' idrato della base quaternaria, l'alcool furfurilico, sul quale esistono assai poche asserzioni.

Ho preparato la furfurilammina dalla furfuraldossima, per riduzione con alcool e sodio, vale a dire col metodo di Ladenburg, già usufruito da Ciamician e Zanetti (1), con buoni risultati, nella riduzione delle diossime.

La furfuraldossima venne sciolta nell'alcool assoluto ed alla so-

(1) Gazz. Chim. anno XIX, pag. 578.

luzione, si aggiunsero, a poco a poco, prima a freddo, poi a caldo, piccoli pezzetti di sodio metallico, fino a che il metallo non era più attaccato dal liquido, anche dopo una prolungata ebollizione.

A riduzione finita si tratta il contenuto del pallone con acqua e si distilla. Passa un liquido d'intensa reazione alcalina, che venne saturato con acido cloridrico e svaporato a secchezza.

Il residuo, per la massima parte vischioso, è sempre più o meno colorato in rosso-bruno. Il cloridrato greggio venne distillato, in soluzione acquosa, con un forte eccesso di potassa ed il prodotto, così ottenuto, fu saturato nuovamente con acido cloridrico e svaporato a secchezza. Il residuo, ripreso colla minor quantità d'acqua possibile, si distillò, un'ultima volta, con potassa; il liquido basico ottenuto, addizionato con potassa, si trattò con etere e si seccò con potassa fusa. Dalla distillazione dell'etere si ebbe per residuo un liquido giallognolo che, distillato frazionatamente, passò quasi completamente fra 143° e 148°; le ultime porzioni contengono un alcaloide poco solubile nell' acqua, che dà un cloridrato deliquescente, del quale mi riserbo lo studio ulteriore. Il punto di ebollizione della furfurilammina è a 145°. Ne fu comprovata l'identità colla analisi del cloroplatinato che fornì cifre concordanti colla formola :

$$(C_5H_7NO.HCl)_2PtCl_4$$

gr. 0,1072 di sostanza, diedero gr. 0,0344 di platino metallico.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_5H_7NOHCl)_2PtCl_4$
Pt	32,09	32,22

Il rendimento quantitativo della base ascende al 20 % della furfuraldossima impiegata.

Una parte di furfurilammina (diluita con circa il doppio volume di alcool metilico) e cinque parti di joduro di metile furono messe a reagire in apparecchio a ricadere. La reazione che interviene vivissima anche a freddo, si compì con riscaldamento a b. m. per la durata di circa un quarto d'ora. Scacciato l' eccesso di joduro di metile a b. m. e fatta poi passare una corrente di vapor d'acqua per esportarne le ultime traccie, aggiunsi potassa in polvere in

eccesso e continuai la distillazione in corrente di vapore, finchè il liquido che passava non diede più reazione alcalina.

Nel pallone intanto si era isolata una sostanza apparentemente oleosa, ma che per raffreddamento e per l'aggiunta di nuova potassa, solidificò completamente. Il nuovo composto, colorato in brunastro, separato dal liquido alcalino per filtrazione alla pompa su lana di vetro, venne purificato sciogliendolo nell'alcool assoluto e precipitando le soluzioni con etere anidro. Ripetendo più volte questo trattamento, si ottiene una polvere bianca, cristallina, che fonde a 118-120°. La sostanza brucia molto difficilmente e per ottenere numeri concordanti con la formola:

$$C_8H_{14}ONI$$

è necessario scaldare molto il cromato di piombo e compiere la combustione in corrente di ossigeno.

gr. 0,2329 di sostanza diedero gr. 0,1228 di acqua e gr. 0,3094 di acido carbonico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}ONI$
C	36,22	36,01
H	5,83	5,25

Il composto ottenuto presenta tutte le proprietà dei joduri degli ammonii organici. È solubile nell' acqua e nell' alcool e si separa dalla sua soluzione acquosa per aggiunta di potassa. — La sua costituzione dev'essere perciò rappresentata col seguente schema:

```
HC____CH
||    ||     ( CH3
||    ||     ) CH3
HC\  /CCH2N  ) CH3
   O         ( I
```

L'*idrato* corrispondente si ottiene per doppia decomposizione del joduro con ossido di argento umido; il liquido filtrato lascia, per svaporamento nel vuoto un residuo cristallino, deliquescente, che attira l'acido carbonio dell'aria.

Il *cloruro* si ottiene agitando una soluzione acquosa del com-

posto jodurato con cloruro d' argento, precipitato di recente, fino a completa trasformazione. Dal cloruro cristallino, deliquescente, ottenuto per svaporazione del liquido filtrato, potei ottenere il picrato, il cloraurato e il cloroplatinato.

Il *cloraurato* si ottiene facilmente trattando la soluzione acquosa del cloruro (leggermente acidificato con acido cloridrico) con cloruro d' oro in eccesso. Si separa tosto un precipitato giallo cristallino, che, filtrato e seccato nel vuoto diede in una determinazione di oro risultati che concordano colla formola:

$$C_8H_{14}ONCl . AuCl_3$$

gr. 0,1786 di sostanza diedero gr. 0.0732 di oro metallico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}ONCl . AuCl_3$
Au	40,98	41,02

Un'altra porzione del cloruro, trattata con acido picrico fornì un precipitato giallo, che fonde con decomposizione verso 180°.

Il *cloroplatinato*, ottenuto in modo analogo ai precedenti sali è assai più solubile e soltanto, dopo molto tempo, si separa dalle soluzioni concentrate sotto forma di aghetti gialli.

Ho poi cercato di studiare la scomposizione che l'idrato subisce per l'azione del calore, usando dello stesso apparecchio che servì a Langeli (1) nello studio dei prodotti di scissione dell' *idrato di trimetilpropilammonio*. Tale apparecchio consta di una stortina tubulata (messa in comunicazione con un aspiratore) collegata a palloncino collettore pure tubulato e comunicante con tre tubi ad U di cui il primo contenente acido cloridrico, il secondo bromo purissimo, il terzo una soluzione di bromo nel solfuro di carbonio. Durante la distillazione, che si compì in una lenta corrente d' aria, insieme a un liquido alcalino, emanante odore di trimetilammina, passarono nel palloncino poche goccie di una sostanza oleosa che, in contatto all'acido cloridrico, con cui saturai la base, resinificò completamente.

(1) Gazz. Chim. 1886, pag. 385

La scomposizione che si può supporre avvenga nel senso della seguente equazione:

$$C_4H_3OCH_2N \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ HO \end{array} \right. = C_4H_3OCH_2OH + N(CH_3)_3$$

deve essere studiata con una quantità di materia molto maggiore di quella ch'io possedeva.

Ho tentato anche la reazione dell' acido nitroso sulla furfurilammina, aggiungendo a una soluzione acquosa di quest'ultima la quantità calcolata di nitrito di soda e di acido solforico. Avviene subito una viva reazione che produce un intenso coloramento del liquido. Saturando con carbonato di soda ed estraendo con etere, ottenni, per svaporamento di quest' ultimo, un residuo solido che mi riserbo di studiare ulteriormente.

Bologna. Laboratorio di chimica generale della R. Università, 1890.

Sugli acidi piromucico e deidromucico;

Nota di MENOTTI ZENONI.

Quando nel fascicolo 12° della Gazzetta Chimica, pubblicato il 1° dicembre 1889 (1) comparve lo studio dei signori Oliveri e Peratoner *Sui pretesi isomeri dell'acido piromucico*, io attendevo pure (nel Laboratorio dell'Università di Padova) alla stessa ricerca, sul prodotto di distillazione di una grande quantità (5 Kg) di acido mucico. In possesso di un così ricco materiale ho creduto di non dover sospendere il mio lavoro il quale, come non era a dubitare, venne a confermare pienamente i risultati ottenuti dai due chimici sopranominati. In casi di questo genere, quando cioè si tratti di correggere un errore che per tanti anni è rimasto nascosto, e

(1) Gazz. Chim. 19, 633.

che riguarda una questione molto importante, è certamente desiderabile che i fatti siano confermati da diversi sperimentatori. Per questa ragione non credo inopportuno pubblicare i risultati delle mie ricerche.

Il prodotto di distillazione dell' acido mucico, venne primieramente separato, per filtrazione, dalle acque madri, dense, nerastre che tenni in disparte (porzione *a*). L'acido raccolto sul filtro sciolsi in acqua, a caldo, neutralizzai con carbonato di soda e svaporai a secchezza. Il residuo, ripreso colla minore quantità d'acqua possibile, liberai, per filtrazione, dalla resina isolatasi e neutralizzai il filtrato con acido solforico diluito. L' acido piromucico in tal guisa precipitato, raccolsi su filtro (tenendo in disparte le acque filtrate : porzione *b*) e lo purificai, un'altra volta, dall' acqua bollente filtrandolo, dopo raffreddamento e conservando le nuove acque madri (porzione *c*).

Ora, dai trattamenti eterei, fatti singolarmente sulle tre acque madri (porzioni *a*, *b*, *c*) ottenni costantemente per residuo l' acido piromucico, il quale, dopo cristallizzazione dal benzolo, fondeva regolarmente a 132-133°.

Resta così confermato che la cristallizzazione dal benzolo è sufficiente a liberare l' acido piromucico da quelle traccie di olio e di resine che esso trattiene dopo la purificazione con acqua e che, abbassando notevolmente il suo punto di fusione, possono, come ben suppongono i signori Oliveri e Peratoner, aver tratto in errore il Limpricht.

Nella purificazione con benzolo, così dell'acido piromucico grezzo, come dei residui dei trattamenti eterei sulle acque madri, rimase indietro una polvere giallo-rossastra, che mi fu facile identificare per *acido deidromucico*. Questo acido contenuto in rilevante quantità nel prodotto da me studiato sembra che si formi segnatamente distillando l' acido mucico a bassa temperatura. Per purificare l'acido deidromucico l' ho lavato con alcool e cristallizzato dall'acqua. Forma bellissimi aghetti lievemente colorati in giallo.

Dell'acido deidromucico, così ottenuto, ho preparato l' *etere dimetilico*, nella speranza ch'esso fosse suscettibile di bromurarsi in modo analogo all'etere dimetilico dell'*acido αα'-pirroldicarbonico.*

A questo scopo saturai con acido cloridrico gazoso una porzione di acido deidromucico, sciolto in alcool metilico. A saturazione

completa riscaldai, per breve tempo, a b. m. in apparecchio a ricadere e quindi distillato quasi tutto l'alcool, ottenni, per aggiunta di acqua un precipitato biancastro che, lavato su filtro con soluzione di carbonato di soda, fino a reazione alcalina, e cristallizzato dall'acqua, forma bellissimi aghi bianchi che fondono a 112°.

L' analisi elementare diede cifre che concordano colla formola :

$$C_6H_2O_5(CH_3)_2$$

gr. 0,212 di sostanza diedero gr. 0,406 di anidride carbonica e gr. 0,0874 di acqua.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_8O_5$
C	52,22	52,17
H	4,58	4,34

L' etere deidromucico, non assorbe, in soluzione acquosa, i vapori di bromo, come fanno gli eteri degli acidi α-pirrolcarbonici e non reagisce neppure con bromo in soluzione acetica a 100°. Una parte di etere deidromucico sciolta in acido acetico glaciale, venne riscaldata con la quantità corrispondente a due molecole di bromo, entro tubo saldato alla lampada, dapprima a b. m. poi, dacchè il liquido non si era menomamente scolorato, a 120-130°. In questo modo il bromo viene completamente assorbito e nel liquido, quasi senza colore, si trovano sospesi dei cristalli che filtrati e seccati, si mostrarono privi di bromo ed identici all' acido deidromucico. Anche in questo modo, dunque, la bromurazione dell' etere non era avvenuta. — Egualmente infruttuosa riuscì l' azione dell'acido nitrico sull'etere deidromucido. Queste osservazioni dimostrano che nel gruppo furfuranico la sostituzione degli atomi di idrogeno che si trovano in posizione β avviene tanto stentatamente, che l'acido αα'-furfurandicarbonico resiste, nelle condizioni da me impiegate, all' azione del bromo. Gli idrogeni furfuranici sono dunque assai meno facilmente sostituibili di quelli del pirrolo, perchè l' etere αα'-pirroldicarbonico dà facilmente il composto bibromurato.

Descriverò, per ultimo, l'*idrazide dell' acido piromucico,* che ottenni riscaldando, a bagno d' olio, la quantità calcolata di acido piromucico e di fenilidrazina. Il miscuglio fonde, gradatamente, in

un liquido rossastro, che entra poi in vivace ebollizione e che, per raffreddamento, si solidifica in una massa rossastra. Questo purificata dall' alcool acquoso e cristallizzata dal benzolo, fornisce aghi bianchi, che sul filtro si raccolgono in forma di scaglie argentine e che fondono a 142-143°.

L'analisi elementare diede cifre concordanti colla formola:

$$\begin{array}{l} C_4H_3O \\ | \\ CO \, . \, N_2H_2C_6H_5 \end{array}$$

gr. 0,1920 di sostanza diedero gr. 0,092 di acqua e gr. 0,4595 di acido carbonico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}N_2O_2$
C	65,25	65,34
H	5,32	4,95

Il composto presenta la reazione osservata da Bülow (1): sciolto, cioè, in acido solforico concentrato, per l' aggiunta di percloruro di ferro assume un'intensa colorazione violetta.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1890.

Ricerche varie sulla benzidina;

di UGO SCHIFF ed A. VANNI.

Dietro le ricerche eseguite in questo laboratorio da A. Piutti (2), l'anidride ftalica si combina colle monoamine secondarie con eliminazione d'acqua in modo tale, che il residuo dell'amina prende il posto dell'ossigeno di un gruppo carbonilico e nascono, in questo modo dei composti ftaloinici. Per rimpiazzare l' ossigeno del car-

(1) Annalen 236, pag 195.
(2) Gazz. Chim. It. XIII (1883), p. 542.

bonile servono in questi casi *due* molecole di momoamina. La dietilbenzidina simmetrica può essere considerata come una etilanilina raddoppiata con eliminazione di due atomi di idrogeno. Si poteva perciò supporre che l'anidride ftalica potesse formare tali composti ftaleinici con una molecola sola di dietilbenzidina. È in questo senso che abbiamo ripreso queste ricerche.

Anidride ftalica e dietilbenzidina.

Molecole eguali delle due sostanze furono scaldate sul bagno ad acido solforico. La fusione aveva luogo già tra i 90° e 100°; la temperatura fu fatta salire a 150-160° e fu mantenuta tanto che acqua si eliminava. La massa fusa si rappiglia col raffreddamento in una massa vetrosa appena solubile nell' acqua, nell'etere e nel cloroformio e poco nell' alcool freddo. Con quest' ultimo potevano essere eliminate le sostanze coloranti. Il residuo fu sciolto nell'alcool bollente, dal quale poi si deponeva una polvere cristallina, che quindi fu ulteriormente purificata dall' etere acetico bollente. In questo modo si ottengono piccoli cristalli giallastri, fusibili con decomposizione a 250° ed a freddo quasi insolubili negli acidi e negli alcali caustici. L' azione prolungata della potassa calda ripristina dietilbenzidina ed anidride ftalica.

L'analisi della sostanza disseccata a 100° diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,249 dettero 0,7085 CO^2 = 0,1933 C
0,1238 H^2O = 0,01375 H

II. gr. 0,2514 dettero 0,7180 CO^2 = 0,1958 C
0,1298 H^2O = 0,0144 H

III. gr. 0,290 dettero cc. 18,6 di azoto secco a 7° e 764^{mm} = cc. 18,22 corr. = gr. 0,0228 N.

	I.	II.	III.	calcolato
C	77,63	77,88	—	77,83
H	5,52	5,73	—	5,94
N	—	—	7,86	7,56

Queste analisi corrispondo alla composizione $C^{24}H^{22}N^{2}O^{2}$ che potrebbe essere quella di un composto ftaleinico:

```
                      C²H⁵
                    N<
                   /  C⁶H⁴
     C⁶H⁴—C<       |
     |     |      \   C⁶H⁴
     CO  — O        N<
                      C²H⁵
```

ma il composto non mostra in nessun modo il portamento dolle ftaleine. Queste ultime sono molto resistenti all'azione degli alcali e si decompongono soltanto nella fusione con essi, mentrechè il nostro composto si decompone già facilmente nel riscaldamento colla potassa allungata e si comporta perciò piuttosto come una amide. Preferiamo quindi considerare il composto come *ftalildietilbenzidina* simmetrica con la formola:

```
              CO—N< C²H⁵
            /       C⁶H⁴
     C⁶H⁴<          |
            \       C⁶H⁴
              CO—N< C²H⁵
```

Acido dietilbenzidinftalico.

È stato detto più in alto che gli alcali acquosi allungati non agiscono sulla ftalildietilbenzidina; ma questa si scioglie nella potassa alcoolica e se tale soluzione si conserva per qualche tempo alla temperatura ordinaria, allora essa rinchiude il sale potassico dell'acido sopradetto. L'acido cloridrico lo separa dalla soluzione in forma di una polvere bianca. L' acido si scioglie facilmente nell'alcool, nella potassa e nell'ammoniaca, ma in queste soluzioni l'acido si decompone facilmente. Dopo poco tempo a freddo e subito nell' ebollizione coll' acqua o coll' alcool acquoso si scinde in etilbenzidina ed acido ftalico. Per questa facile decomposizione l'acido non poteva essere ottenuto puro abbastanza per l'analisi e fu preparato il suo sale baritico. All' acido sospeso nell' acqua fu

aggiuuta a poco per volta dell'ammoniaca allungata, cosicchè l'acido rimaneva in eccesso. Dopo filtrazione fu aggiunto del cloruro baritico. Il salo di bario si separa in fiocchi incolori, che furono rapidamente filtrati, lavati con acqua e disseccati nel vuoto.

gr. 0,5527 dettero 0,1505 di solfato di bario
$= 0,088$ Ba $= 15,9$ %

La formola

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CO-N\left<\begin{matrix}C^2H^5\\ C^6H^4-C^6H^4-NH\,.\,C^2H^5\end{matrix}\right.\\ CO^2\frac{Ba}{2}\end{matrix}\right.$$

richiede 15,05 % di Ba. L'eccesso di bario deve essere attribuito a un poco di ftalato di bario, essendochè l'acido e i suoi sali si decompongono già lentamente coll'acqua in dietilbenzidina e in acido ftalico o in ftalato. A caldo questa decomposizione si fa rapidamente ed essa si ha subito nel riscaldamento cogli alcali allungati. Nella preparazione di questi composti bisogna perciò evitare il riscaldamento e la presenza di un eccesso di alcali.

Acido tetraetilbenzindiftalico.

Tetraetilbenzidina e anidride ftalica si combinano direttamente se, nella proporzione di una molecola di base sopra due di anidride, vengono riscaldate per mezz'ora a 150° nel bagno ad acido solforico. La massa fusa non perde acqua e si rappiglia col raffreddamento in una massa vetrosa solubile nell'alcool caldo. L'acqua precipita da questa soluzione una sostanza fioccosa bianca che si filtra alla tromba. Si scioglie nella potassa allungata e fredda e dalla soluzione filtrata si separa l'acido per mezzo dell'acido cloridrico. Esso costituisce una polvere bianca facilmente solubile nell' alcool e nel cloroformio, insolubile nell' acqua, nell' etere e nella benzina. Con ebollizione prolungata della soluzione alcoolica, e più rapidamente cogli alcali acquosi e caldi, si ha decomposizione nei costituenti. L'acido un' altra volta purificato dalla soluzione alcalina fredda e disseccato nel vuoto diede i seguenti risultati analitici :

gr. 0,275 dettero gr. 0,7345 CO^2 = 0,2003 C = 72,84 %
0,1600 H^2O = 0,0177 H = 6,46 „

Un composto formato per unione diretta dei costituenti a seconda dell'equazione

$$2C^8H^4O^3 + C^{12}H^8(C^2H^5)^4N^2 = C^{36}H^{36}N^2O^6$$

richiederebbe 72,97 % di C e 6,08 % di H.

A sempre maggiore conferma di questa composizione fu preparato il sale d'argento. L'acido sospeso nell'acqua e sciolto per mezzo di pochissima ammoniaca fu precipitato col nitrato d' argento. Il sale bianco fu disseccato nel vuoto e nel buio e decomposto a caldo per il dosamento dell'argento:

gr. 0,288 dettero 0,079 d' argento = 27,4 %

La formula $C^{36}H^{34}Ag^2N^2O^6$ richiede 26,8 % Ag.

Anche qui il piccolo eccesso d'argento sarà dovuto ad una piccola quantità di ftalato d'argento frammescolato.

Per un acido bibasico formato coll'unione diretta di 2 molecole di anidride ftalica con una molecola di tetraetilbenzidina si presenterebbe la formula di costituzione:

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO.OH\\ CO-C^6H^3-N=(C^2H^5)^2\end{array}\right.$$
$$\qquad\qquad\qquad |$$
$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO-C^6H^3-N=(C^2H^5)^2\\ CO.OH\end{array}\right.$$

ma le proprietà dell' acido non parlano in favore di questa formula. Si potrebbe ritenere che un composto di questa costituzione non si scindesse tanto facilmente nei suoi costituenti. È da notare che anco composti con idrossilamina o con fenilidrazina non potevano essere ottenuti. Ftaleine di amine terziarie sino ad ora (1) sono state ottenute soltanto coll' intervento di disidratanti e il

(1) O. Fischer. Berichte d. Chem. Ges. 1876, 1753.

nostro composto non ba nulla di comune col chinoftalone (1) ottenuto direttamente dall'anidride ftalica e chinolina.

Reazioni delle etilbenzidine.

Quando la benzidina si tratta con pochissima acqua di bromo, allora, secondo Claus e Risler (2), essa si colora in azzurro d'indaco, che volge alquanto al violetto.

Se la dietilbenzidina cristallizzata si avvicina una bacchetta bagnata d'acqua di bromo, allora la base si colora in azzurro verdastro e, coll'aggiunta di poca acqua di bromo, questo colore passa nel più intenso azzurro d'indaco. Con maggiore quantità d'acqua di bromo si scolora ed il colore passa in bruno giallastro, senza che prima si osservi una colorazione violetta, come questo ha luogo per la benzidina. La sostanza azzurra è solubile nell' acqua collo stesso colore.

La tetraetilbenzidina con poca acqua di bromo si colora in verde foglia molto intenso e anche questa sostanza è solubile nell'acqua collo stesso colore.

Mentre la benzidina e la dietilbenzidina si comportano coll'acqua di bromo in tal modo differentemente, esse danno poi la stessa reazione colorata coll'acqua di cloro e coll'acqua di iodio.

Benzidindiuretano.

Il composto $C^{12}H^{8}(NH \, . \, CO^{2} \, . \, C^{2}H^{5})^{2}$, come facilmente si poteva prevedere, si forma nell'azione dell'etere clorocarbonico sulla benbidina. L'azione è molto energica se le due sostanze agiscono direttamente; si adopera perciò una soluzione eterea di benzidina (3),

(1) C. Traub. ivi 16, 297.

(2) Claus e Risler ivi 14,82.

(3) La benzidina è molto meno solubile nell' etere, che non si dovrebbe ritenere a seconda dei dati che si trovano nella letteratura, che la dicono molto solubile in esso. Una parte di benzidina richiede all'incirca 45 parti di etere scevro d' acqua e d' alcool. Dati antichi sulla solubilità nell' etere si riferiscono spesse volte all'etere come allora si trovava in commercio. Per la floretina (Gazz. Chim. It. XV, p. 371) ho dimostrato che la sua solubilità nell'etere cambia considerevolmente se si aggiunge piccolissima quantità d'acqua.

alla quale si aggiunge l'etere clorocarbonico parimenti sciolto nell'etere. Si separa subito un precipitato bianco cristallino e il filtrato etereo non lascia che poco residuo, che fu aggiunto al prodotto cristallino. Il benzidindiuretano è costituito da quella parte di questo precipitato che si scioglie poco nell' alcool freddo e che non è nemmeno troppo solubile nell'alcool caldo. Con una cristallizzazione frazionata sistematica, il composto si separa da un secondo prodotto della reazione abbastanza solubile anche nell'alcool freddo. Il diuretano cristallizza in aghi incolori appiattiti fusibili a 230°, insolubili nell'acqua, poco solubili nell'etere e nella benzina più solubili nell'alcool bollente.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2443 dettero 0,591 CO^2 = 0,1610 C
0,139. H^2O = 0,0154 H

II. gr. 0,2607 dettero 0,628 CO^2 = 0,1712 C
0,151 H^2O = 0,0168 H

e così in 100 parti:

	I.	II.	calcolato
Carbonio	65,90	65,69	65,85
Idrogeno	6,30	6,45	6,10

Fa specie la resistenza del diuretano contro l'ammoniaca. L'ammoniaca alcoolica non troppo concentrata non vi agisce nemmeno in tubo chiuso e a 100°. Anche a 130-140°, la maggior parte rimane inalterata e soltanto una piccola parte passa nel benzidinsemiuretano, che or ora descriveremo.

Il benzidindiuretano si scioglie facilmente nell' anilina e nell' ebollizione della soluzione si ha decomposizione in alcool, benzidina e difenilurea, la quale ultima fu trovata identica con una preparazione ottenuta direttamente da urea ed anilina. Nelle soluzioni alcooliche e bollenti l' anilina e la benzidina non agiscono punto sul diuretano. Scaldato colla benzidina pura a 180°, in bagno di acido solforico, si ha formazione di un composto polverulento, insolubile in quasi tutti i solventi e che l' acqua precipita inalterato perfino dalla sua soluzione nell' acido solforico concentrato. Se alla soluzione solforica si aggiunge una traccia di acido nitrico, allora la soluzione si colora in rosso sangue intenso. Questa so-

stanza si comporta come quelle che si ottengono nella fusione della benzidina coll' urea e che sono probabilmente dei polimeri della formula :

$$\begin{matrix} C^6H^4 . NH \\ | \\ C^6H^4 . NH \end{matrix} \Big> CO$$

Le reazioni dell'anilina e della benzidina sul benzidindiuretano si possono riferire a due equazioni del tutto analoghe.

$$\text{I.}\ \begin{matrix} C^6H^4.NH.CO.OEt \\ | \\ C^6H^4.NH.CO.OEt \end{matrix} + \begin{matrix} 2(H.NH.C^6H^5) \\ \\ 2(H.NH.C^6H^5) \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^4.NH^2 \\ | \\ C^6H^4.NH^2 \end{matrix} + \begin{matrix} HO.Et \\ \\ HO.Et \end{matrix} + \begin{matrix} CO.N^2H^2(C^6H^5)^2 \\ \\ CO.N^2H^2(C^6H^5)^2 \end{matrix}$$

$$\text{II.}\ \begin{matrix} C^6H^4.NH.CO.OEt \\ | \\ C^6H^4.NH.CO.OEt \end{matrix} + \begin{matrix} H^2.N^2H^2.C^{12}H^8 \\ \\ H^2.N^2H^2.C^{12}H^8 \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^4.NH^2 \\ | \\ C^6H^4.NH^2 \end{matrix} + \begin{matrix} HO.Et \\ \\ HO.Et \end{matrix} + \begin{matrix} CO.N^2H^2C^{12}H^8 \\ \\ CO.N^2H^2.C^{12}H^8 \end{matrix}$$

Con questa decomposizione si può confrontare quella che ha luogo nell'azione dell'anilina sul feniluretano (1).

$$\begin{matrix} C^6H^5.NH.CO.OEt \\ \\ C^6H^5.NH.CO.OEt \end{matrix} + \begin{matrix} H.NH.C^6H^5 \\ \\ H.NH.C^6H^5 \end{matrix} = 2 \begin{matrix} C^6H^5.NH \\ \\ C^6H^5.NH \end{matrix} \Big> CO + 2\ HOEt$$

Benzidinsemiuretano.

(Etere amidodifenilcarbonico).

Quando si fanno agire due molecole di benzidina sopra due molecole di etere clorocarbonico, allora accanto a benzidindiuretano non dovrebbe formarsi che cloridrato di benzidina; ma quest'ultimo si trova sempre soltanto in quantità minima e anche la quantità di diuretano non corrisponde nemmeno da lontano a quella calcolata. Come è stato detto più in alto, il diuretano costituisce quella parte del prodotto , che nella cristallizzazione frazionata sistematica , si mostra meno solubile nell' alcool ; ma in questa reazione si forma ancora un'altra sostanza , che si accumula nell'alcool, il quale finalmente si rappiglia in una massa quasi ge-

(1) Wilm e Wischin— Annalen der Chem. 147. 157 — Ugo Schiff, Berichte d. Chem. Ges. 1870, p. 649. Nuovo Cimento (2) IV, p. 15.

latinosa. Questa massa gelatinosa consiste di moltissimi aghetti intrecciati che non si sciolgono nell' etere e soltanto poco nell' acqua calda. Quest' ultima soluzione si rapprende nel raffreddamento in una massa collosa perfettamente trasparente, che si trasforma in aghetti soltanto dopo più giorni di contatto coll' alcool. Se i cristallini si sciolgono a caldo nell' alcool acquoso, allora a freddo si ha nuovamente la gelatina, che lentamente si trasforma in cristallini. A temperatura ordinaria per questo si richiede una o due settimane. Questa sostanza singolare rinchiude una molecola di benzidina in combinazione con una molecola di etere clorocarbonico, che formano insieme il cloridrato del benzidinsemiuretano

$$\begin{array}{l} C^6H^5.NH.CO.OC^2H^5 \\ | \\ C^6H^4.NH^2.HCl \end{array}$$

Questo cloridrato mostra nell' alcool quasi la stessa solubilità del cloridrato di benzidina, cosicchè questi due corpi non si separono che incompletamente. Trattandosi la mescolanza coll' acqua, anco se debolmente acidulata con acido cloridrico, allora il cloridrato del semiuretano perde dell' acido cloridrico. Dapprincipio si fecero dei tentativi per liberare il semiuretano dal suo cloridrato, trattando la polvere di quest'ultimo con soluzione di carbonato di sodio. Il semiuretano si separa in questo caso in forma di una polvere grigiastra quasi amorfa, che allo stato umido si altera facilmente all' aria; fonde poco sopro i 90°; è molto solubile nell' alcool, poco nell' acqua bollente. Anche questa soluzione, come quella del cloridrato, si rapprende a freddo in una materia colloide trasparente : ma, mentrechè il semiuretano sciolto nell'acqua si comporta come un colloide, esso cristallizza dalla soluzione eterea in piccoli aghi incolori aggruppati a stella, che fondono a 90-91°. Per preparare la soluzione eterea satura è necessario far bollire la sostanza per molto tempo con un eccesso di etere in un apparato a ricadere. La sostanza disseccata rinchiude sempre una piccola quantità di benzidina, che forse è dovuta ad una parziale decomposizione.

gr. 0,2526 di sostanza seccata nel vuoto dettero:

$$0,666\ CO^2 = 0,181\ C$$
$$0,145\ H^2O = 0,016\ H$$

	trovato	calcolato	Benzidina
Carbonio	71,98	70,31	78,26
Idrogeno	6,40	6,25	6,52

Dalla base libera fu nuovamente preparato il cloridrato, prima facendo gocciolare nell'acido cloridrico acquoso ed allungato una soluzione alcoolica allungata della base. Il cloridrato fu un poco lavato sul filtro e poi disseccato nel vuoto sulla calce. Tali preparati rinchiusero soltanto

10,23 — 10,45 — 10,85 °/₀ di cloro

invece del 12,13 °/₀ calcolato.

Indecomposto si può ottenere il cloridrato, quando si sospende il semiuretano nell' etere e si fa passare in esso una corrente di gas acido cloridrico fino a saturazione. La polvere cristallina bianca rinchiude in questo caso un poco di dicloridrato di benzidina e perciò l'analisi dà un piccolo eccesso di cloro.

$$\text{I. gr. } 0,0959 \text{ consumarono cc. } 3,50\ \frac{AgNO^3}{10}$$
$$= \text{gr. } 0,01242\ Cl = 12,94\ \%$$

$$\text{II. gr. } 0,0952 \text{ consumarono cc. } 3,33\ \frac{AgNO^3}{10}$$
$$= \text{gr. } 0,01182\ Cl = 12,41\ \%$$

$$C^{12}H^8 \begin{cases} NH.CO^2.C^2H^5 \\ NH^2.HCl \end{cases} \text{ richiede } 12,13\ \% \text{ di cloro}$$

Migliori valori analitici furono raggiunti col cloroplatinato. Esso si separa come polvere di colore arancio, se alla soluzione frescamente preparata del semiuretano nell'alcool acidulato di acido cloridrico si aggiunge una soluzione concentrata di cloruro platinico. Il prodotto lavato coll' alcool fu disseccato nel vuoto. Dalla me-

desima soluzione furono frazionatamente precipitate le seguenti porzioni :

1.ª	gr. 0,158	dettero	0,0324	Platino	= 20,50 %
2.ª	„ 0,238	„	0,0505	„	= 21,21 „
3.ª	„ 0,1305	„	0,0275	„	= 21,07 „

La formula $PtCl^4,2\left(C^{12}H^8\begin{matrix}\diagup NH.CO^2Et \\ \diagdown NH^2HCl\end{matrix}\right)$ richiede : 21,10 % Pt.

L'ammoniaca acquosa non agisce sul semiuretano nemmeno a 120° e in tubo saldato; soltanto una piccola quantità si resinifica. Già più sopra è stato indicato che si forma una piccola quantità di semiuretano se il benzidindiuretano si scalda a 130-140°.

L'anidride acetica calda agisce facilmente. Si forma un derivato acetico, che cristallizza in piccoli aghi incolori :

$$\begin{array}{l} C^6H^4.NH.CO.OC^2H^5 \\ | \\ C^6H^4.NH.C^2H^3O \end{array}$$

è solubile nell'acido acetico, nell'alcool, nella benzina, quasi insolubile nell'acqua e nell'etere e non si combina più cogli acidi. Nel tempo stesso si forma una certa quantità di un corpo solubile anche nell' acqua calda , che gelatinizza a freddo e si comporta come un acetato del semiuretano.

Il gruppo aminico ancora esistente nel semiuretano lo rende atto a tutte le reazioni caratteristiche per le monoamine basiche. Anche i derivati aldeidici corrispondenti possono essere facilmente ottenuti.

In soluzione alcoolica non troppo allungata il semiuretano dà coll' *aldeide salicilica* un precipitato giallo, che si scioglie nel liquido a caldo e cristallizza a freddo. Questo composto è anche molto solubile nella benzina, ma poco nell'etere. Nel tubo capillare i cristalli cominciano a rammollire sopra 155°, ma soltanto a 170° sono completamente fusi.

gr. 0,2144 diedero 0,589 CO^2 = 0,160 C = 74,6 %
0,114 H^2O = 0,012 H = 5,9 „

$$\begin{array}{l} C^6H^4.NH.CO^2.C^2H^5 \\ | \\ C^6H^4.N{=}CH.C^6H^4.OH \end{array}$$ richiede 73,35 % C e 5,55 % H.

Anche qui era frammescolato il derivato salicilico della benzidina che descriveremo più tardi. Il derivato salicilico del semiuretano non è solubile nella potassa, non dà più reazione fenica col cloruro ferrico, ma la soluzione solforica, aggiunta di pochissimo acido nitrico, dà ancora la colorazione rosso cupo, che fanno nascere in questo caso molte altre benzidine sostituite.

Il *gliossale* reagisce facilmente col semiuretano: il prodotto è solubile nell' alcool, dal quale l' acqua separa una polvere gialla, che si altera facilmente all'aria. I valori ottenuti nell'analisi (trovato 67,03 % C e 6,12 % H; calcolato 67,35 C e 5,3 H), malgrado l' eccesso di idrogeno, fanno vedere che una molecola di gliossale, si combina con due molecole di semiuretano, senza eliminazione di acqua, per formare il composto (1):

$$C^{12}H^{8}\left\langle\begin{array}{l}NH.CO^{2}\text{-}C^{2}H^{5} \qquad C^{2}H^{5}\text{-}CO^{2}.NH\\ NH\text{-----}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-----}NH\end{array}\right\rangle C^{12}H^{8}$$

Il composto sciolto nell' acido solforico non dà il magnifico colore azzurro indaco, che in queste condizioni fa nascere la gliossalbenzidina.

Salicilobenzidina.

Già dodici anni fa, l'uno di noi preparò la salicilobenzidina che in piccola quantità si trova frammescolata al derivato salicilico del benzidinsemiuretano. Allora abbiamo accennato soltanto a questo composto (2). Benzidina ed aldeide salicilica agiscono già in soluzione acquosa; meglio si sciolgono 3 gr. di benzidina in 100 cc.

(1) Nella preparazione di questo composto le soluzioni alcooliche miste deposero subito una sostanza di color giallo-rossastro che si dimostrava essere il composto gliossalico della benzidina descritto nel 1878 (Gazz. Chim. It. VIII, pag. 183). Esso proviene dalla benzidina ancora frammescolata al semiuretano. Coll'analisi (trovato 69,1 % C e 6,0 H; calcolato 69,4 % C e 5,8 H) fu di nuovo confermato che il composto rinchiude i due costituenti senza eliminazione di acqua.

(2) Ugo Schiff, Berichte d. Chem. Ges. XI (1878) 830; Gazz. Chim. It. VIII p. 183.

d'alcool e si aggiungono 4 cc. di aldeide salicilica sciolta in poco alcool. In pochi minuti tutto si rappiglia in una massa cristallina gialla; furono ottenuti gr. 6,32 invece di gr. 6,40 calcolato, dunque quasi il 99 °/₀. Cristallizza dalla benzina bollente in lunghi aghi risplendenti ed incolori, che all'aria poco a poco si colorano in giallo d'oro e mostrano poi l' aspetto dell' oro musivo; fondono a 264°. Gr. 0,5783 furono scaldati coll' acido solforico allungato tantochè se ne andava aldeide salicilica e diedero gr. 0,4155 di solfato di benzidina = gr. 0,2711 di benzidina = 46,88 °/₀. La formula $C^{12}H^{8}N^{2}(C^{7}H^{5}.OH)^{2}$ richiede 46,93 °/₀ di benzidina.

Benzidina e aldeidi aromatiche.

Nella nota dell'anno 1878 è già stato fatto cenno della benzilidenbenzidina $C^{12}H^{8}N^{2}(C^{7}H^{6})^{2}$ fusibile a 231-232°. Questo composto fu ottenuto sciogliendo 5 gr. di benzidina in 200 gr. d'alcool ed aggiungendo 6 gr. di aldeide benzoica. La rendita fu di gr. 9,5 invece di gr. 9,8 calcolato. Il composto è poco solubile nell'alcool e nell'etere, facilmente nel cloroformio e nella benzina, dalla quale ultima cristallizza in grandi scagliette argentee.

L'analisi diede:

Carbonio	86,44	calcolato	86,67
Idrogeno	5,63		5,56

Si scioglie nell' acido solforico con color giallo di cromo; coll'aggiunta di piccolissime tracce di acido nitrico fumante si ha il solito colore rosso-sangue.

In questo frattempo la benzilidenbenzidina è stata preparata anche da P. T. Cleve (1), facendo agire l' aldeide benzoica sopra l'idrazobenzina in presenza di cloruro di zinco.

Metanitrobenzilidenbenzidina. È parimenti poco solubile nell' alcool e si depone dalla benzina bollente in piccoli cristalli di colore arancio fusibili a 234°.

La *Cumilidenbenzidina* $C^{12}H^{8}N^{2}(C^{10}H^{12})^{2}$ si separa in forma di polvere gialla, quando si uniscono le soluzioni alcooliche di una

(1) P. T. Cleve. Boll. Soc. Chim. (1886) 45, 188.

molecola di benzidina e di due molecole di cuminolo. Rendita dal 94 al 95 %. Cristallizza dalla benzina bollente in pagliette risplendenti fusibili a 268°.

Sulla *cinnamilidenbenzidina* è già stato riferito negli Annali di chimica vol. 239, p. 385 e sulla *furfurobenzidina* si veda Gazz. Cbim. Ital. VIII, p. 187, e X, p. 66.

Benzidina e aldeidi alifatiche.

Nella Gazzetta Chimica del 1878, p. 186 è stato accennato un composto ottenuto dalla benzidina coll'aldeide acetica. Aggiungendosi ad una soluzione alcoolica di benzidina al 2 % una soluzione alcoolica di aldeide si separa una polvere finissima e bianca, che ingiallisce all' aria. Il liquido soprastante dopo poco assume un colore violetto e, distillando l'alcool, non abbandona che una piccolissima quantità di residuo bruno ed amorfo. La polvere bianca è quasi insolubile nei solventi ordinari, poco solubile nel cloroformio e un poco di più e con colore giallo-rossastro nell'acido acetico glaciale. La soluzione cloroformica aggiunta di acido acetico può essere fortemente allungata di alcool senza che il còmposto si precipiti. Il composto purificato da queste soluzioni dava come media di tre analisi

79,36 % C e 6,86 % H

Il cloroplatinato disseccato nel vuoto diede in due analisi

22,34 e 22,40 % di platino

Dodici anni fa a questo composto fu attribuita la formola

$$C^{12}H^{6}N^{2}(C^{2}H^{4})^{2}$$

ma siccome il composto non si può di nuovo sdoppiare in benzidina ed in aldeide, allora corrisponde meglio alle cognizioni in questo frattempo acquistate su queste reazioni, di considerarlo come una base monoacida cioè come amidofenilenchinaldina.

$$\begin{array}{l} \quad\ \ /N = C-CH^{3} \\ C^{6}H^{3}\langle \qquad\ \ | \\ |\quad\ \ \backslash CH = CH \\ C^{6}H^{4}.NH^{2} \end{array}$$

il cui cloroplatinato richiede 22,2 % di platino. La base libera

allora analizzata avrebbe rinchiuso ancora mezza moleccla di acqua.

Aldeide isobutirrica. — Se ad una soluzione alcoolica allungata di benzidina si aggiunge dell'aldeide isobutirrica, allora nello spazio di 12 a 24 ore si separa una polvere finissima giallastra di *isobutilenbenzidina.*

$$C^{12}H^8N^2(C^4H^8)^2$$

È solubilissima nella benzina e si liquefà già nel suo vapore. Non poteva essere ottenuta cristallizzata nemmeno da una mescolanza di benzina coll'alcool. Fonde con decomposizione a 230°.

Aldeide enantica.—A gr. 3 di benzidina sciolti in 150 gr. d'alcool furono aggiunti 4 gr. di enantolo. Dopo poco la soluzione si intorbida e depone lentamente piccoli mammelloni bianchi, che ingialliscono facilmente all'aria e costituiscono

l'enantilidenbenzidina $C^{12}H^8N^2(C^7H^{14})^2$

La rendita era del 98 %. Si scioglie facilmente nella benzina.

	trovato			calcolato
Carbonio	82,40 —	82,68 —	82,79	82,97
Idrogeno	9,60 —	9,58 —	9,59	9,57

Rammollisce già sopra 100° cosicchè il punto di fusione che si trova fra 112° e 115° non poteva essere più esattamente determinato.

Tolidina ed aldeidi.

Tolidina fusibile a 120° e cristallizzata dall'acqua, sciolta nell'alcool, dà coll'aldeide salicilica un composto, che dalla benzina calda cristallizza in aghi rossastri, che fondono a 202°.

gr. 0,234 dettero 0,683 CO^2 = 0,1863 C = 79,60 %
0,124 H^2O = 0,0137 H = 5,85 „

$(CH^3)^2.C^{12}H^6.N^2(CH.C^6H^4.OH)^2$ richiede 80 % C e 5,71 % H

Questo composto, come pure i seguenti, si comportano come i corrispondenti composti della benzidina.

Cumilidentolidina cristallizza da una mescolanza di alcool e di benzina in aghi appiattiti che fondono a 152°.

gr. 0,2096 dettero 0,666 CO^2 = 0,1816 C = 86,64 %
0,1525 H^2O = 0,0169 H = 8,06 „

$(CH^3)^2.C^{12}H^6.N^2(C^{10}H^{12})^2$ richiede 86,44 % C e 7,62 % H

Cinnamilidentolidina cristallizzata dalla benzina fonde a 213-214°.

gr. 0,2184 dettero 0,697 CO^2 = 0,1901 C = 87,04 %
0,128 H^2O = 0,142 H = 6,51 „

$(CH^3)^2.C^{12}H^6.N^2(C^9H^8)^2$ richiede 87,27 % C e 6,36 % H

Furotolidina cristallizza dalla benzina in forma di scagliette color d'oro, fusibili a 192°.

gr. 0,242 dettero 0,693 CO^2 = 0,1890 C = 78,10 %
0,121 H^2O = 0,0134 H = 5,54 „

$(CH^3)^2. C^{12}H^6.N^2(C^5H^4O)^2$ richiede 78,26 % C e 5,43 % H

Dà coi cloridrati delle amine primarie aromatiche dei composti coloranti rossi poco stabili, mostranti le proprietà di quelli descritti in altre memorie (1).

Solubilità della benzidina.

Durante 45 anni si è mantenuto nella letteratura che la benzidina sia molto solubile nell' acqua bollente. Questo però è un errore provocato dal fatto, che una soluzione bollente di benzidina si rappiglia completamente in una massa cristallina ; ma da un litro di tale soluzione bollente non si depongono che soli 8 gr. all' incirca di benzidina. Alla temperatura media la benzidina è pochissimo solubile nell' acqua. Questa solubilità non può essere determinata coll' evaporazione, essendo la base volatile col vapor d'acqua.

A 900 cc. di una soluzione acquosa di benzidina satura a 12°, furono aggiunti 100 cc. di acido solforico normale (1 cc. = 0,040 SO^3). 100 cc. della mescolanza richiesero in media 9,6 cc. di soda normale. I rimanenti 4 cc. corrispondenti a 0,160 SO^3=gr. 0,368

(1) Ugo Schiff. Basi coloranti del furfurolo — Gazz. Chim. It. X, pag. 60 e XVII, p. 358.

di benzidina, corrispondono dunque alla quantità di base contenuta a 12° in 900 cc. di soluzione acquosa. In proporzione a gr. 900,368 corrisponde questo valore alla solubilità di una parte di benzidina in 2450 parti d'acqua a 12°.

A 1440 cc. della stessa soluzione di benzidina satura a 12° furono aggiunti 1 $^1/_2$ cc. di acido solforico. Il solfato di benzidina separato e disseccato a 100° pesava gr. 0,4265. Ora 1440 cc. di soluzione acquosa di benzidina rinchiudono gr. 0,588 di base = gr. 0,901 di solfato. Perciò erano rimasti in soluzione gr. 0,4745 di solfato di benzidina, ciò che corrisponde per ogni litro a gr. 0,330 di solfato ossia gr. 0,215 di benzidina. Una parte di solfato di benzidina a 12° si scioglie perciò in circa 3030 parti d'acqua debolmente acidulata di acido solforico.

Se ad una soluzione acquosa di benzidina satura a temperatura media si aggiunge la quantità di acido solforico normale esattamente necessaria per la formazione di solfato, allora il solfato si separa spesse volte soltanto dopo qualche tempo. Per la separazione rapida ci vuole un piccolo eccesso di acido solforico (1 cc. di soluzione normale per 150-200 cc. di soluzione) e in questo caso il solfato si separa alle volte in piccoli cristallini risplendenti.

A 52 gr. di soluzione acquosa bollente di benzidina furono aggiunti 52 gr. d'acqua e 25 cc. di acido solforico normale. A 50 gr. della

mescolanza corrispondono perciò . . . . . cc. 9,69 n. SO^3
Per la neutralizzazione fu consumata Soda normale . . . . cc. 7,65

Rimane per la formazione di solfato . . . cc. 2,04
che corrispondono ad SO^3 . . . . gr. 0,0816
perciò tutti i 129 gr. corrispoudono a SO^3 gr. 0,21053
e questi corrispondono a benzidina. . . gr. 0,484
In 52 gr. di soluzione bollente si trova perciò acqua . . . . gr. 51,516

La soluzione bollente di benzidina rinchiude perciò 0,93 % di base ed una parte di questa si scioglie in 106,5 parti di acqua bollente.

Pesando il solfato di benzidina fu trovata una solubilità di una

parte di benzidina in 105 parti d'acqua bollente. Difatti 2 gr. di benzidina bolliti a ricadere con 200 cc. d'acqua non erano completamente sciolti neppure dopo un'ora di ebollizione.

Nella ricristallizzazione della benzidina, essa fu fatta bollire sempre con 2 litri e $^{1}/_{2}$ d'acqua o con questa quantità d'acque madri e col raffreddamento si ottenevano ogni qualvolta 20-21 gr. di benzidina, mentrechè 1 gr. rimase in soluzione. Se la soluzione fosse stata completamente satura, essa doveva contenere 23 gr. di benzidina.

In queste determinazioni è stato ammesso che il solfato di benzidina abbia colla laccamuffa una reazione perfettamente neutra; difatti questa reazione è leggerissimamente acida, ma una sola goccia di una soluzione $^{1}/_{10}$ normale di potassa basta per provocare una reazione alcalina.

Firenze, Istituto di studi superiori.

Ricerche sul guaiacolo;

di PIO MARFORI.

In causa della incertezza intorno alla purezza del guaiacolo commerciale, ho preparato anzitutto questa sostanza chimicamente pura dal creosoto di legno di faggio. Così ebbi occasione di esaminare diversi creosoti delle più reputate fabbriche di prodotti chimici. Credo utile di esporre i risultati di queste ricerche, poichè valgono a metterci in chiaro sulle impurezze che possono trovarsi nel guaiacolo.

Creosoto di legno di faggio.

Molto importante è la storia chimica del creosoto di legno di faggio, scoperto nel 1832 dal Reichenbach. La successiva scoperta del fenolo fatta dal Runge (1834), e alcune analogie che corrono fra il fenolo, il creosoto di carbon fossile e il creosoto di legno

di faggio, portarono una grande confusione intorno a queste tre sostanze. Infatti a quell'epoca vennero alla luce molti lavori sull'acido *carbolico* sotto il nome di creosoto, i quali naturalmente non fecero che accrescere le difficoltà non lievi dello studio del creosoto di faggio. Io accennerò soltanto ai punti principali intorno a questo argomento.

Gorup-Besanez (1) nel 1853, dopo una lunga serie di ricerche, venne alla importante conclusione che il creosoto di faggio è una sostanza ben diversa dal fenolo. E dimostrò che i principali componenti ne sono il guaiacolo e il creosolo, ma credette che questi due corpi fossero combinati a un radicale idrocarburato che, secondo Hlasiwetz, sarebbe stato l'allile. Gli studi di Gorup-Besanez dimostrarono pure che il guaiacolo è l'etere monometilico della pirocatechina, mentre il creosolo è l'etere monometilico della omopirocatechina (Hugo Müller).

Una più precisa conoscenza dei principali costituenti del creosoto la dobbiamo al Marasso (2), il quale dimostrò che il guaiacolo e il creosolo non esistono in combinazione, ma liberi, e trovò pure piccole quantità di fenolo, di paracresol e di florol.

Così rimaneva chiarita la differenza fra creosoto di legno di faggio e creosoto di carbon fossile, nel quale non fu mai dimostrata la presenza di guaiacolo e di creosolo e che invece contiene principalmente fenolo e cresoli.

Largo contributo alla conoscenza dei costituenti del creosoto di faggio portarono gli studi di Hlasiwetz, di A. Baeyer, di Max Biechele, di Mendelsohn e più recentemente quelli di Hofmann (3) e di Tiemann e Koppe (4).

Oggi possiamo con sicurezza ritenere che il creosoto puro di legno di faggio è costituito essenzialmente da guaiacolo e creosolo.

I creosoti che ho esaminato sono i seguenti:

(1) Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheerkreosot, von Gorup Besanez — Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. LXVII, 1867.

(2) Untersuchungen über rheinisches Buchenholztheerkreosot. —Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. CLII, 1869.

(3) Berichte d. d. Chem. Gesel. VII, 78; VIII, 66.

(4) Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheers — Berichte, ecc. 14 s. 2005, 1881.

1.° *Creosoto A* (1889).—Mediante distillazione frazionata potei separare una porzione (il 60 °/₀) bollente fra 200-205° (guaiacolo), e una seconda porzione (circa il 10 °/₀) bollente fra 217-222° (creosolo). Restò una parte che offriva molta difficoltà ad essere ulteriormente frazionata.

2.° *Creosoto B* (1889).—Diede il 70 °/₀ bollente fra 200-205° e il 12 °/₀ bollente fra 217-222°. Restò anche da questo creosoto una parte difficilmente frazionabile.

Dalle porzioni così separate di questi due creosoti potei ottenere il guaiacolo e il creosolo puri. Questi due creosoti erano adunque di buona qualità. Del resto essi davano tutte le reazioni caratteristiche del creosoto di faggio.

3.° *Creosoto C* (1889). — Con ripetute distillazioni frazionate separai una prima porzione bollente fra 180-190°, una seconda bollente fra 200-205°, una terza bollente fra 205-217°, una quarta fra 217-222°, e restò un notevole residuo. Però queste diverse porzioni non bollivano in limiti costanti.

Nella prima porzione potei riconoscere la presenza di fenolo, poichè oltre all'odore caratteristico, all'intensa azione caustica, alla colorazione bleu con percloruro di ferro e con ipoclorito di sodio ed ammoniaca, ebbi anche la reazione con acqua di bromo (tribromofenolo).

Dalla porzione distillata fra 200-205°, lavata con ammoniaca diluita, si tentò di ottenere il composto del guaiacolo con la potassa mediante aggiunta di potassa alcoolica alla soluzione eterea. Ma il liquido imbrunì e non diede affatto precipitato.

Non proseguii nell'analisi delle varie porzioni separate di questo creosoto, bastandomi l' aver riconosciuto che anche presentemente si pone in commercio del falso creosoto, sotto il nome di creosoto puro di legno di faggio.

Questo *falso creosoto* è pochissimo solubile nell'acqua distillata, cioè soltanto nella proporzione di 1 per 1500, mentre il vero creosoto, come ho potuto dimostrare, si scioglie nella proporzione di 1 per 160 di acqua (creosoto Trommsdorff e Kahlbaum). Dà alcune reazioni del creosoto puro, come la colorazione bleu, poi annerimento con percloruro di ferro; intorbidamento con acqua di barite; lieve solubilità di 1 volume di esso con 5 di ammoniaca al 10 °/₀ (in tubo graduato). Però con egual volume di collodio

dà un coagulo gelatinoso, ciò che è proprio del fenolo, mentre il vero creosoto di faggio resta limpido.

$$\textit{Guaiacolo}\ C^6H^4\langle^{OH}_{OCH^3}$$

L' ètere monometilico della pirocatechina o *guaiacolo* ha i seguenti caratteri: liquido incolore, fortemente rifrangente, di odore aromatico gradevole, molto solubile in alcool e in etere, solubile negli olii grassi, poco solubile in acqua, bollente (1) a 200-202° C. (termometro immerso nel vapore), della densità di 1.119 a 17° (Gorup, 1867), di 1.117 a 13° (Hlasiwetz, 1858).

Il Fischer, allo scopo di riconoscere la purezza o meno del guaiacolo, raccomanda questi tre saggi: 1.° Si agitano 2 cc. di guaiacolo con 4 cc. di benzina di petrolio a 20°. Se il guaiacolo è puro, si separa rapidamente e tutto, se non è puro dà una soluzione chiara. 2.° Si mescolano 5 cc. di guaiacolo con 10 cc. di glicerina (a 1.19). Se il guaiacolo è puro si separa tutto, se il liquido in esame contiene il 70 % di guaiacolo si separa in gran parte; se contiene solo il 35 % di guaiacolo si scioglie tutto. 3.° A 2 cc. di guaiacolo si aggiungono 2 cc. di soda a 1,20. La miscela si riscalda e quando ha assunto la temperatura ordinaria, si rappiglia in una massa cristallina bianca se il guaiacolo è puro: se non contiene che il 76 % di guaiacolo, rimane liquido.

Come è facile vedere, questi saggi sono atti a svelare soltanto quantità molto notevoli di impurezze e non piccole quantità.

Preparazione del guaiacolo puro. — Ho preparato il guaiacolo puro secondo il metodo di Hlasiwetz. La porzione di creosoto di legno di faggio distillata fra 200-205° venne lavata con ammoniaca diluita, distillata di nuovo, sciolta in etere, aggiuntavi una solu-

(1) Gli Autori non sono tutti d' accordo intorno al punto di ebullizione del guaiacolo. Riporto dal Landolt e Börnstein (Physikalisch-Chemische Tabellen) questi dati:

Secondo	Völcker	il punto di eboll.	del guaiacolo	è	210°	(1854).
„	Hlasiwetz	„	„	„	205-210°	(1858).
„	Gorup	„	„	„	200°	(1867).
„	Gorup	„	„	„	199°	(1868).

zione concentrata di potassa alcoolica, raccolto il precipitato, lavato con etere, ricristallizzato dall' alcool, decomposto con acido solforico, diluito e distillato. Dopo due distillazioni si ebbe il guaiacolo bollente a 200-202° (termometro immerso nel vapore). Nel guaiacolo così ottenuto potei determinare proprietà e reazioni abbastanza importanti e che nel loro insieme costituiscono un mezzo per giudicare più esattamente che non fosse possibile per lo innanzi della purezza di questa sostanza.

Solubilità del guaiacolo puro nell' acqua. — Per determinare il grado di solubilità del guaiacolo nell'acqua distillata facevo cadere da una piccola buretta graduata in centesimi di c.c., $^1/_2$ c.c. di guaiacolo in un cilindro graduato e vi aggiungevo tanta acqua finchè, dopo aver bene agitato, non vi fosse più traccia di liquido indisciolto. Alla temperatura ambiente di 15° C., il guaiacolo puro è solubile nella proporzione di 1 cc. per 60 di acqua. In qualche libro è detto che il guaiacolo è solubile nell' acqua nella proporzione di 1 per 200. Ciò deriva dall' aver sperimentato con guaiacolo impuro, probabilmente da creosolo, il quale è assai meno solubile.

Dalla seguente tabella in cui ho avuto cura di indicare la solubilità di varii guaiacoli di diverso grado di purezza, si può vedere come il carattere della solubilità nell' acqua possa riuscire uno dei migliori saggi della purezza del guaiacolo. Nella stessa tabella si vede pure che la solubilità nell' acqua di diversi guaiacoli commerciali diminuisce coll'innalzarsi del punto di ebollizione.

	Solubilità in acqua distillata	Punto di ebollizione
1.° Guaiacolo puro prep. in lab. dal guaiacol-potassio	1 cc. in 60	200-202°
2.° Guaiacolo puro comm. dal guaiacol-potassio	1 cc. in 60	200-202°
3.° Guaiacolo A (1.° campione, 1889)	1 cc. in 65	200-205°
4.° Guaiacolo A' (2.° campione, 1889)	1 cc. in 100	200-210°
5.° Guaiacolo B (1889)	1 cc. in 70	200-208°
6.° Guaiacolo C acquistato in una grande farmacia) . . . . 1.ª porzione	1 cc. in 100	200-206°
6.° (segue) 2.ª porzione	1 cc. in 160	200-213°
7.° Guaiacolo D (acquistato presso altra farmacia	1 cc. in 100	—--
8.° Guaiacolo B' (in commercio da una reputata fabbrica nel 1882)	1 cc. in 500	200-240°

Rispetto a quest'ultimo campione di guaiacolo commerciale (B'), aggiungerò che nonostante ripetute distillazioni frazionate non potei ottenere delle porzioni bollenti in limiti costanti. Questo fatto ed altri caratteri della porzione distillata fra 200-208°, come l'odore, l'annerimento senza precipitato per aggiunta di potassa alcoolica alla soluzione eterea, dimostrarono che non si aveva per le mani nemmeno del guaiacolo greggio. Nelle prime porzioni distillate non ho potuto scoprire traccia di fenolo.

Reazioni del guaiacolo.

1.° Reazione con *percloruro di ferro* (1 cc. di una soluzione di percloruro di ferro a 1,48 diluito fino a 100 cc.). Come è già noto, il guaiacolo sciolto in poco alcool per aggiunta di percloruro di ferro prende una colorazione prima verde, poi bleu e passa finalmente al bruno-scuro. Se la soluzione alcoolica di guaiacolo è concentrata, il color verde è più spiccato e persistente.

Più caratteristica è però la reazione che il guaiacolo in *soluzione acquosa* dà col percloruro di ferro e vale a differenziarlo dal fenolo. Infatti una soluzione acquosa di guaiacolo all'1 $^0/_0$ con percloruro di ferro prende una colorazione fugace bleu-indaco che passa al rosso-bruno. Invece il fenolo in soluzione acquosa all'1 $^0/_0$ dà un bel color violetto persistente.

2.° Il guaiacolo si distingue dal fenolo anche per queste duo reazioni già conosciute per il creosoto di legno di faggio:

a) Se si mescola un volume di collodio con egual volume di guaiacolo si ha una soluzione limpida, mentre il fenolo dà un coagulo gelatinoso.

b) Se si agita un volume di guaiacolo con 3-4 volumi di acqua di barite, si ha intorbidamento; il fenolo dà invoco una soluzione limpida.

3.° Analogamente al fenolo, il guaiacolo dà:

a) Colorazione bleu con ammoniaca e alcune gocce di ipoclorito di sodio (a caldo).

b) Colorazione rossa con nitrito di potassio o acido solforico.

4.° *Reazione con acqua di bromo.* — Il guaiacolo in soluzione acquosa dà con acqua di bromo un precipitato rosso-aranciato che

passa presto al color caffè. Questo precipitato è solubile in acqua, solubilissimo in alcool ed in etere. Da nessuno di questi solventi mi è riuscito averlo cristallizzato, come avrei desiderato, allo scopo di determinarne la composizione chimica. Non sublima, ma invece si decompone.

Tiemann e Koppe facendo agire il bromo in *soluzione alcoolica* nel guaiacolo, ottennero un composto cristallizzato, che fonde a 102° e che fu riconosciuto per tribromoguaiacolo.

La reazione con acqua di bromo può servire a differenziare il guaiacolo dal fenolo che, come è noto, dà un precipitato bianco cristallino (tribromofenolo).

5.° *Reazione con cloroformio e cloruro di alluminio.* — Si sciolgono poche goccie di guaiacolo nel cloroformio e vi si aggiunge cloruro d'alluminio, poi si scalda leggermente. Si ottiene una colorazione rosso-ciliegia.

6.° *Reazione con potassa caustica e cloroformio.* — Se ad alcune goccie di guaiacolo si aggiunge un pezzetto di potassa caustica e poi del cloroformio e si scalda, si ottiene un bel color paonazzo, tendente al rosso porpora. Questa reazione riesce anche più evidente, se si versano alcune gocce di guaiacolo in una piccola capsula di porcellana e, aggiuntovi un pezzo di potassa caustica e qualche goccia d'acqua, si scalda. Si forma del guaiacolato potassico. Si versa allora del cloroformio, e a lieve calore appare la colorazione già accennata. Se il guaiacolo è impuro, questa reazione riesce poco evidente.

7.° *Reazione con acido solforico concentrato.*—Se ad una goccia di guaiacolo puro si aggiungono alcune gocce di acido solforico concentrato, si ottiene subito una bella colorazione rosso-porpora persistente (1).

Questa reazione è molto importante, sia dal lato pratico, come dal lato teorico. Basta la più piccola traccia d' impurezza perchè la colorazione rosso-porpora non sia più così netta come nel caso del guaiacolo puro. Dei varii guaiacoli commerciali enumerati nella tabella a pag. 541, soltanto i primi tre danno la reazione con acido solforico ben distinta. In alcuni altri il color rosso-porpora

(1) Si ha questa reazione anche coll' acido solforico che colora *leggermente* la brucina. Col reattivo d'Erdmann non si ottiene la reazione descritta.

tarda un poco a comparire e *rimane circondato da un alone giallastro* (guaiacolo A′ e C 1.ª porzione). Questo color giallastro ai bordi non si osserva mai per il guaiacolo puro, nemmeno dopo molte ore dacchè la reazione è stata fatta. Se poi il guaiacolo è molto impuro, la colorazione rosso-porpora non si ottiene, ma si ha soltanto un color rosso-giallastro (2.ª porzione del guaiacolo C., guaiacolo D a B′).

Una colorazione rosso-giallastra con acido solforico concentrato è data dal creosoto di faggio, mentre il fenolo non si colora quasi affatto. Una piccolissima traccia di creosoto aggiunta al guaiacolo puro basta per modificare la colorazione rosso-porpora.

La reazione suddescritta è importante, perchè anche la veratrina e il veratrolo $C^6H^4\left<\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right.$ (1) danno la colorazione rosso-porpora con acido solforico concentrato; non la danno invece l'etilguaiacolo $C^6H^4\left<\begin{matrix}OCH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$, la pirocatechina $C^6H^4\left<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ e l'acido veratrico.

Questa colorazione è forse in rapporto con qualche gruppo del guaiacolo e del veratrolo contenuto nella veratrina.

Ricerca del guaiacolo nell' urina.

I quesiti che mi sono proposto in questa ricerca sono i seguenti:

1.° Il guaiacolo passa inalterato e come tale nell' orina, ovvero sotto forma di qualche combinazione (etere guaiacolilsolforico)?

2.° La molecola del guaiacolo si scinde nell'organismo dando luogo a un composto più semplice, la pirocatechina, di cui esso è l'etere monometilico?

L'ipotesi della scissione del guaiacolo nell' organismo, quantunque non presenti molta probabilità, non poteva escludersi in modo assoluto, poichè non conosciamo la natura di tutti i processi chi-

(1) In una prossima nota intorno ai derivati del guaiacolo no descriverò alcuni che ho già potuto ottenere, come il metilen-guaiacolo, l' etilen-guaiacolo, l'allilguaiacolo, il benzoilguaiacolo ed altri, intorno ai quali sto lavorando.

mici dei nostri tessuti. Ora è noto che anche il nucleo benzolico può venir distrutto nell' organismo mediante un processo di ossidazione, come fu dimostrato da Iuvalta (1) per l'acido ftalico. Non è dunque fuori di ogni probabilità il supporre che, come fuori del corpo animale, così nei tessuti il guaiacolo possa dar luogo alla pirocatechina mediante un processo di natura ancora ignota.

Ad un cane di chilog. 15 ho amministrato cc. 4 di guaiacolo sciolti in olio, mediante iniezione nello stomaco. Dopo un' ora il cane presentava i sintomi generali dell' avvelenamento. Furono raccolte le urine emesse nelle 36 ore successive alla somministrazione della sostanza (cc. 500). Questa orina era di reazione alcalina, di colorito rosso-oscuro, conteneva albume, non sangue, nè cilindri renali.

In 200 cc. di questa orina ho ricercato, secondo il metodo Ebstein e Müller, la pirocatechina. Il risultato fu negativo.

Anche la ricerca degli eteri solforici della pirocatechina, eseguita negli altri 300 cc. d' urina, secondo il metodo indicato da Baumann (2), diede risultato negativo.

Ma dal residuo alcoolico da cui essi avrebbero dovuto cristallizzare, dopo trattamento con acido cloridrico si ottenne per distillazione, il guaiacolo.

Ad un altro cane di chilogr. 13 furono somministrati per bocca 3 cc. di guaiacolo sciolto in olio. L' urina delle 24 ore successive alla somministrazione della sostanza presentava gli stessi caratteri già descritti per l'urina dell'altro cane. La quantità raccolta era di 400 cc., di colorito rosso-scuro; 200 cc. di questa orina furono posti a distillare, e si raccolsero i primi 300 cc. del distillato, il quale non dava alcuna delle reazioni del guaiacolo. Il distillato trattato con etere e questo evaporato, non s' ebbero sul residuo le reazioni del guaiacolo.

Adunque nell'orina non passa guaiacolo libero.

200 cc. della stessa oriua furono uniti al residuo della precedente distillazione e vi fu aggiunto HCl (cc. 40) e poi si distillò di nuovo. Già le prime porzioni del distillato davano con perclo-

(1) Zeitschrift f. Physiol. Chemie. Von Hoppe-Seyler. Bd. 13, s. 26.

(2) Ueber die Aetherschwefelsaüre der Phonole—Zeitschrif. f. physiol. Chem. Bd. II, s. 335.

ruro di ferro il color bleu, il quale stava ad indicare la presenza di un fenolo. Nell'orina di questo cane era già stata esclusa, mediante una ricerca preliminare, la presenza di fenolo, almeno sensibile al percloruro di ferro. Fu raccolto il distillato fino a che si aveva la reazione suddetta (cc. 80). Una parte di questo distillato (20 cc.) fu trattato con acqua di bromo, e si ottenne un precipitato giallo-scuro, il quale anche al microscopio presentava i caratteri del precipitato che il guaiacolo dà con acqua di bromo in soluzione acquosa. Gli altri 60 cc. di distillato vennero trattati con etere, questo fu evaporato e lasciò un residuo oleoso (circa 2 cc.) un po' colorato, il quale offriva tutte le reazioni del guaiacolo: colorazione bleu con percloruro di ferro, color rosso-porpora con acido solforico, ecc.

Si deve dunque concludere che il guaiacolo passa nell' orina sotto forma di *etere guaiacolil-solforico.* Non ho creduto necessario dosare l'acido solforico combinato e libero, perocchè il processo col quale ho ottenuto dall'orina il guaiacolo, non può ammettere dubbio sulla forma sotto la quale vi si trova.

Sull' azione dell' idrossilammina sui pirroli;

di G. CIAMICIAN e C. U. ZANETTI.

In un lavoro pubblicato l' anno scorso sulla trasformazione del pirrolo in tetrametilendiammina (1), abbiamo espresso l'opinione, che il composto fusibile a 173^0, ottenuto già molto tempo addietro da Ciamician e Dennstedt per azione dell' idrossilammina sul pirrolo, fosse con molta probabilità la *diossima dell'aldeide succinica:*

$$\begin{array}{l} CH = CH \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad NH \\ CH = CH \diagup \end{array} + 2NH_2OH = \begin{array}{l} \qquad\quad H \\ CH_2-C:NOH \\ | \\ CH_2-C:NOH \\ \qquad\quad H \end{array} + NH_3.$$

(1) Gazz. Chim. XIX, 578; XX, 73. — Berl. Ber. XXII, 1968.

Le esperienze descritte dettagliatamente da noi nella sopra citata memoria, non sono tuttavia sufficienti per risolvere la questione.

Per conseguire lo scopo che noi ci eravamo prefissi, quello cioè di vedere se la pirrolidrossilammina fosse realmente da considerarsi come la diossima dell'aldeide succinica, si presentavano due vie diverse : o cercare di ottenere direttamente da questo composto l' aldeide succinica, fino ad ora non conosciuta, o studiare il comportamento con l'idrossilammina di un altro pirrolo del quale fosse nota la diossima del corrispondente γ-dichetone.

Diremo subito che la prima via , quella che noi avremmo preferito, dovette essere abbandonata , poichè, dopo numerosi tentativi, ci convincemmo , per la poca stabilità del nostro composto rispetto agli agenti chimici , che la meta non si poteva raggiungere; rimaneva allora l' altra via, ed a questa noi ci attenemmo come quella, che se non conduceva ad una diretta conclusione , permetteva almeno una rapida risposta al nostro quesito.

Il pirrolo scelto quindi a conferma delle nostre ricerche fu appunto l'*αα'-dimetilpirrolo*, il quale per azione dell' idrossilammina avrebbe dovuto direttamente condurci ad ottenere la *acetonilacetondiossima* scoperta da Paal (1) per azione dell' idrossilammina sull'acetonilacetone.

Le esperienze che ora brevemente descriveremo , dimostrano come non fosse errato il nostro concetto sull' andamento della reazione, la quale è un'evidente inversione delle sintesi dei pirroli dai γ-dichetoni di Paal e Knorr :

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad CH_3 \\
\quad\quad | \\
CH_2-CO \\
| \\
CH_2-CO \\
\quad\quad | \\
\quad\quad CH_3
\end{array}
+ NH_3 =
\begin{array}{l}
\quad\quad\quad CH_3 \\
\quad\quad\quad | \\
CH = C\diagdown \\
|\quad\quad\quad\quad\; NH \\
CH = C\diagup \\
\quad\quad\quad | \\
\quad\quad\quad CH_3
\end{array}
+ 2H_2O
$$

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad CH_3 \\
\quad\quad | \\
CH=C\diagdown \\
|\quad\quad\quad\; NH \\
CH=C\diagup \\
\quad\quad | \\
\quad\quad CH_3
\end{array}
+ 2NH_2OH =
\begin{array}{l}
\quad\quad\; CH_3 \\
\quad\quad\; | \\
CH_2-C:NOH \\
| \\
CH_2-C:NOH \\
\quad\quad\; | \\
\quad\quad\; CH_3
\end{array}
$$

(1) Berl. Ber. XVIII, 59.

e sembra probabile si lasci estendere ai diversi omologhi del pirrolo.

Se si bolle a bagno maria, in un pallone munito di refrigerante ascendente, una soluzione di gr. 1,2 di $\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo puro (1) in 10 gr. di alcool al 95 % con gr. 1,1 di carbonato sodio secco e gr. 1,8 di cloridrato di idrossilammina, si osserva, già circa dopo due ore, nel tubo del refrigerante un sublimato di carbonato ammonico che dimostra l'avvenuta trasformazione.

Dopo sei ore la reazione è completa, si elimina allora il solvente distillando a pressione ridotta, e con l'alcool passa buona parte del poco pirrolo rimasto inalterato. Il residuo solido, seccato nel vuoto sull' acido solforico, viene bollito ripetute volte con etere. In questo modo si estrae tutta l' acetonilacetondiossima, che si purifica facilmente per mezzo di successive cristallizzazioni dal benzolo bollente. Il rendimento corrisponde al 90 per cento della quantità di pirrolo impiegata.

Il composto da noi ottenuto ha tutte le proprietà della combinazione descritta da Paal, e fonde, come l'ossima dell' acetonilacetone a 136°,5.

C. Paal dà il punto di fusione 134-135°; la nostra osservazione si riferisce alla temperatura corretta.

L'analisi dà numeri che stanno in perfetto accordo con la formola:

$$CH_3 . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . C(NOH) . CH_3$$

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
C	50,00	50,00 per cento
H	8,48	8,33 " "

Noi abbiamo dimostrato nel nostro precedente lavoro, che la diossima ottenuta dal pirrolo si trasforma facilmente in tetrametilendiammina per riduzione con alcool e sodio.

Recentemente anche Baeyer (2) ha fatto l' osservazione che in

(1) L' α-α'-dimetilpirrolo preparato secondo le prescrizioni di Paal, bolliva costantemente a 166-167° alla pressione di 764,5 mm., e la sua purezza venne constatata con l'analisi.

(2) Berl. Ber. XXII, 2171.

questo modo le ossime possono essere trasformate nelle corrispondenti diammine, ottenendo dalla diossima del dichetoesametilene il p-diamidoesametilene.

Noi abbiamo provato se la reazione fosse effettuabile anche nel nostro caso, e potemmo di fatto trasformare l'acetonilacetondiossima in una base, la quale possiede la composizione ed il comportamento del diamidoesano ottenuto recentemente da J. Tafel (1), per riduzione del difenilidrazone dell'acetonilacetone.

In una soluzione di gr. 1 di diossima in 100 cc. di alcool assoluto si introducono a poco per volta, prima a freddo, quindi a leggiero calore a b. m., 10 gr. di sodio in piccoli pezzetti, e dopo la soluzione del metallo si distilla il liquido alcoolico, diluito con acqua, in corrente di vapore. L'alcool che passa per primo, contiene piccole quantità di ammoniaca, e nel distillato acquoso si ha una soluzione della base. Acidificando con acido cloridrico si ottiene per evaporazione un cloridrato bianco cristallino, che in peso corrisponde alla metà di quello dell'ossima impiegata.

Siccome J. Tafel si è riservato di studiare il diamidoesano, noi ci siamo limitati di stabilire per mezzo dell'analisi la composizione del cloridrato. Per purificarlo venne ripetutamente precipitato dalle soluzioni in alcool assoluto con etere anidro e da ultimo cristallizzato dall'alcool bollente. Si ottengono così piccoli cristallini bianchissimi, non deliquescenti, i quali all'analisi danno numeri che corrispondono alla formola:

$$C_6H_{16}N_2 \cdot (HCl)_2$$

	trovato	calcolato per $C_6H_{18}N_2Cl_2$
C	38,50	38,09 per cento
H	9,89	9,52 " "

È nostra intenzione di continuare le nostre esperienze sul comportamento delle ossime dei chetoni e delle aldeidi con alcool e sodio, e speriamo fra non molto di poter riferire in proposito.

Per ultimo vogliamo far menzione che abbiamo istituite delle esperienze con l'α-β'-dimetilpirrolo; esse però non ci hanno ancora condotto ad un risultato definitivo. Il metadimetilpirrolo dà con

(1) Berl. Ber. XXII, 1854.

idrossilammina una sostanza vischiosa dotata di forte proprietà riducente, che per riduzione con sodio ed alcool si trasforma in una base la quale sembra possedere la composizione di un diamidoesano.

Speriamo con più ampie ricerche dimostrare se la strana trasformazione dei pirroli per mezzo dell' idrossilammina possieda il carattere di una reazione generale per questa classe di corpi, e se si lasci estendere auche ad altre sostanze di analoga costituzione come sarebbe l'indolo.

Sull' analogia dell'apiolo col safrolo ed eugenolo;

Nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

Il fascicolo 6° dei " Berichte „ della Società chimica tedesca, contiene una comunicazione del signor J. F. Eykmann (1), la quale ci costringe a pubblicare senza indugio, in forma d'un breve sunto, i risultati dei nostri studi sulle sostanze indicate nel titolo di questa Nota, mancandoci il tempo materiale, necessario per descrivere dettagliatamente tutte le esperienze che abbiamo fatto in proposito durante l'ultimo trimestre.

Fino dalle nostre prime ricerehe sull' apiolo (2) abbiamo messo in evidenza la sua analogia col safrolo ed abbiamo perciò creduto necessario, ora che lo studio dell' apiolo è sufficientemente progredito, di illustrare con nuove ricerche sperimentali, che abbiamo esteso anche all'eugenolo, le considerazioni fatte allora.

Le relazioni che esistono fra l' apiolo, il safrolo ed il metileugenolo, vengono espresse dalle seguenti formole:

$$C_6H \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_5 \end{cases} \qquad C_6H_3 \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ C_3H_5 \end{cases} \qquad C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_5 \end{cases}$$

(1) Berl. Ber. 23,855.

(2) Rendiconti Acc. Lincei IV. 1° sem., p. 555.

ed era perciò interessante di vedere, se fossero applicabili anche a questi ultimi le reazioni da noi studiate col primo.

Fra queste ci sembrò di maggiore importanza la trasformazione prodotta dall' azione della potassa alcoolica. Noi abbiamo perciò fatto agire questo reattivo sugli altri due composti ottenendo con entrambi la preveduta metamorfosi.

In modo perfettamente analogo alla trasformazione dell' apiolo in isapiolo avviene quella del safrolo in *isafrolo* e del metileugenolo in *isometileugenolo.*

Vogliamo ricordare al sig. Eykmann, che l'isomeria dell' apiolo coll'isapiolo è stata provata da Paternò e Nasini col metodo crioscopico fino dall'anno scorso (1), e che fu inoltre largamente confermata dalle nostre esperienze.

L' *isafrolo* da noi ottenuto bolle a 246-248° e corrisponde per le sue proprietà alla descrizione che danno di questo composto Grimaux e Ruotte (2), Polleck (3) e Iul. Schiff (4), che lo prepararono con metodo diverso dal nostro.

L'*isometileugenolo* bolle a 262° e non era noto finora.

Questi due composti hanno la più perfetta analogia coll' isapiolo.

L' isafrolo dà per ossidazione col camaleonte in soluzione alcalina l'*acido piperonilico* ed un nuovo acido chetonico della formola

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} > CH_2 \\ CO.COOH \end{array} \right.$$

che fonde a 148–149°. Per ossidazione con bicromato potassico ed acido solforico, dà in vece assieme ad *aldeide acetica* abbondantemente il *piperonale* (eliotropina).

L'isometileugenolo si comporta in modo del tutto simile, il permanganato potassico lo trasfosma in *acido veratrico* e del pari in un'acido chetonico che fonde a 137°. Per ossidazione con bicromato potassico ed acido solforico, si ottiene *metilvanillina* ed *acido veratrico.*

(1) Gazz. Chim. 19, 199.
(2) L. Annalen 152, pag. 88.
(3) Berl. Ber. 17, pag. 1940.
(4) Ibid. 17, pag. 1935.

È da notarsi che anche l'isapiolo dà per ossidazione con permanganato potassico oltre all' acido apiolico, anche un' acido chetonico della formola :

$$C_6H \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO . COOH \end{cases} ,$$

che descriveremo fra breve.

Assai interessante è il comportamento dell'isapiolo, dell'isafrolo e dell'isometileugenolo nella riduzione con alcool e sodio. Mentre l' apiolo, il safrolo ed il metileugenolo rimangono quasi del tutto inalterati, avviene nei loro isomeri una riduzione. Essi danno tutti e tre i corrispondenti composti biidrogenati :

l'idroapiolo $C_6H \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$ fonde a 35° e bolle a 292°,

l'idrosafrolo $C_6H_3 \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ C_3H_7 \end{cases}$ bolle a 228°, e

l'idrometileugenolo $C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$ bolle a 246°.

Ma v'è di più : l'isoapiolo e l'isosafrolo danno, oltre ai derivati biidrogenati, dei composti fenici, in cui il gruppo diossimetilenico è ridotto ad un'ossidrile soltanto.

Dall' *isafrolo* si ottiene il *metapropilfenolo,* che bolle a 328°, il di cui etere metilico (p. eb. 212-213°) dà per ossidazione con camaleonte in soluzione alcalina l' *acido meta-metossilbenzoico* $\left(C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 & (^3) \\ COOH & (^1) \end{matrix}\right)$.

L' isoapiolo viene trasformato analogamente in un composto ,

che bolle a 168° alla pressione di 36 mm., della formola:

$$C_6H_2 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$$

L'etere trimetilico di questo interessante triossipropilbenzolo, il di cui studio non è ancora del tutto finito, bolle a 265-266°.

Con questa molto succinta esposizione dei nostri studi vogliamo dimostrare di avere scoperto, contemporaneamente al signor Eykmann, la trasformazione del safrolo e del metileugenolo nei loro isomeri, per azione della potassa alcoolica, la quale trasformazione era del resto facilmente prevedibile dopo le nostre ricerche sull'apiolo.

Tutti i fatti che abbiamo accennato in questa Nota verranno descritti dettagliatamente fra breve e tutte le reazioni menzionate saranno ulteriormente studiate.

Sui prodotti di condensazione dell' α-acetilpirrolo col benzile;

Nota di ANGELO ANGELI.

Recentemente Magnanini ed io abbiamo dimostrato che l' ossilepidene aghiforme di Zinin (1) è un γ-dichetone, e precisamente il dibenzoilstilbene. Questa sostanza può dare origine ad altri due isomeri ed a numerosi derivati, la di cui costituzione venne in questi ultimi mesi messa in chiaro da Japp e Klingemann (2), i quali studiarono inoltre alcuni prodotti analoghi ottenuti per condensazione di α-dichetoni con chetoni della serie grassa ed aromatica (3).

(1) Berl. Ber. XXII, 853.
(2) Ibid. XXII, 2880.
(3) Japp e Miller, ibid. XVIII, 179.

Era quindi interessante di vedere se qualche chetone della serie pirrolica potesse, con analogo procedimento, condensarsi con gli α-dichetoni. La reazione avviene con una certa facilità fra l'*α-acetilpirrolo* ed il *benzile*, ma non è del tutto analoga alla condensazione del benzile con l'acetone e l'acetofenone.

Si mescola intimamente 1 mol. di benzile con 1 mol. di α-acetilpirrolo e si riscalda con un eccesso di liscivia di potassa (d=1,27) a b. m. fino a fusione del miscuglio. Si agita vivamente e si mantiene in luogo caldo in modo da impedire il solidificarsi delle sostanze. Il liquido, che dapprima è colorato in giallo bruno, acquista un colore sempre più intenso; in circa 4 ore la reazione è compiuta. Dopo completo raffreddamento si separa il liquido giallognolo dalla massa solida, quasi nera, che viene lavata ripetutamente con acqua e messa a seccare nel vuoto. Questa viene fatta cristallizzare dal benzolo, bollendo la soluzione con nero animale. Per raffreddamento si separano croste cristalline, giallognole, che vennero ulteriormente purificate ricristallizzandole parecchie volte dal benzolo.

La sostanza pura si presenta in pagliette gialle, splendenti, che fondono a 184°. È insolubile nell'acqua, quasi insolubile nell'etere petrolico; si scioglie invece facilmente, massime a caldo, nel benzolo e nell'alcool. I risultati dell'analisi conducono alla formola:

$$C_{20}H_{15}NO_2.$$

gr. 0,1563 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,4563 di CO_2 e gr. 0,0736 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	79,63	79,73
H	5,23	4,99

Il liquido alcalino da cui s'è ottenuta la sostanza ora descritta, deposita dopo qualche tempo bellissimi aghettini, quasi incolori, del sale potassico di un nuovo acido, che si forma contemporaneamente nella reazione. Senza tentare di separarlo ho acidificato il liquido con acido cloridrico; si forma un abbondante precipitato biancastro, che venne filtrato, lavato con molt' acqua e fatto cri-

stallizzare dall'alcool bollente. Per raffreddamento si separano minuti cristalli ancora leggermente colorati. Allo scopo di renderli perfettamente bianchi vennero cristallizzati alcune volte dal benzolo bollente. Per l' analisi è conveniente cristallizzarli un' ultima volta dall'alcool, perchè altrimenti trattengono benzolo di cristallizzazione che perdono difficilmente anche a 100°. Il nuovo acido forma cristallini bianchi, duri, quasi insolubili nell' acqua, solubili nell'alcool, poco solubili nel benzolo, che fondono a 216°, con decomposizione.

La sua formola è

$$C_{20}H_{17}NO_3 \quad ,$$

come lo dimostrano le seguenti analisi :

I. gr. 0,2327 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,6435 di CO_2 e gr. 0,1205 di H_2O;

II. gr. 0,3206 di sostanza seccata a 100° diedero 12,4 cc. d'azoto misurati a 14° e 750,8 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{20}H_{17}NO_3$
	I.	II.	
C	75,42	—	75,23
H	5,75	—	5,64
N	—	4,56	4,39

Questa sostanza arrossa il tornasole , si scioglie nei carbonati alcalini con effervescenza ed è perciò un vero acido.

Sale argentico ($C_{20}H_{16}NO_3Ag$). — Questo sale si ottiene precipitando una soluzione dell' acido nell' ammoniaca diluita con nitrato argentico.

Forma una massa colorata in giallo chiaro, che venne lavata e seccata nel vuoto.

gr. 0,2687 di sale diedero gr. 0,0677 Ag.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
Ag	25,20	25,35

La soluzione del sale ammonico dà inoltre le seguenti reazioni con le soluzioni metalliche :

solfato di rame, precipitato azzurro chiaro insolubile nell'acqua;
solfato di nichelio, non precipita;
solfato di zinco, precipitato bianco;
nitrato di piombo, precipitato bianco;
nitrato di bario, dapprima il liquido rimane limpido e per riscaldamento si ottiene un precipitato bianco, poco solubile nell'acqua bollente;
cloruro ferrico, dà precipitato giallognolo, che a caldo si discioglie colorando il liquido in rosso bruno.

Per azione dell'α-acetilpirrolo sul benzile si formano dunque due composti che differiscono l'uno dall'altro per una molecola d'acqua. La sintesi della prima sostanza, che è l'anidride della seconda, si può esprimere con la seguente eguaglianza :

$$C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_7NO = C_{20}H_{15}NO_2 + H_2O.$$

Questa anidride viene poi saponificata parzialmente dalla potassa, formando il sale dell'acido corrispondente :

$$C_{20}H_{15}NO_2 + KOH = C_{20}H_{16}NO_3K.$$

Che questa sia la vera interpretazione dei fatti, lo dimostra l'azione degli alcali sul composto neutro. Riscaldandolo con liscivia piuttosto concentrata di potassa, poco a poco si scioglie, e dal liquido colorato in giallognolo si separano per raffreddamento aghettini leggermente colorati. Acidificando con acido cloridrico precipita l' acido, perfettamente identico a quello ottenuto direttamente.

Tenendo conto della somiglianza della reazione descritta con quella che avviene fra il benzile e l' acetofenone , si possono attribuire ai composti da me ottenuti le seguenti formole di costituzione.

La sostanza gialla è con molta probabilità analoga all' ossilepidene cristallizzato in tavolette di Zinin (1) (tetrafenilcrotolattone)

(1) Bericht. XXII, 853.

ed al trifenilcrotolattone di Japp e Miller. Essa deve essere perciò il *difenilpirrilcrotolattone*

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{---}CH \\ \quad | \qquad \| \\ \quad CO \quad C\,.\,C_4H_3NH \\ \quad\;\; \diagdown \diagup \\ \qquad O \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{---}CH \\ \quad | \qquad \| \\ \quad CO \quad C\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown \diagup \\ \qquad O \end{array}$$

difenilpirrilcrotolattone — trifenilcrotolattone

il quale per azione degli alcali si trasforma nell' acido *α-difenil-β-pirroilpropionico :*

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{---}CH \\ \quad | \qquad \| \\ \quad CO \quad C\,.\,C_4H_3\,.\,NH \\ \quad\;\; \diagdown \diagup \\ \qquad O \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{---}CH_2 \\ \qquad | \qquad | \\ \quad COOH\,CO\,.\,C_4H_3\,.\,NH, \end{array}$$

che corrisponde perfettamente all' acido ossilepidenico di Zinin ed all'acido α-difenil-β-benzoilpropionico. La formola del lattone difenilpirrilcrotonico viene inoltre confermata dal fatto che questa anidride dà con soluzione d' argento ammoniacale un composto argentico. Ciò dimostrerebbe che il legame anidridico non è effettuato fra l'ossidrile carbossilico e l'idrogeno imminico del residuo pirrolico, come nelle pirocolle, ma bensì nel modo espresso dalla formola sopraindicata.

L'α-acetilpirrolo reagisce dunque sul benzile in modo non perfettamente corrispondente all' acetofenone, il quale nelle stesse condizioni dà l'α-β-dibenzoilstirolo :

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,C\text{===}CH \\ \qquad\quad | \qquad | \\ C_6H_5\,.\,CO \quad CO\,.\,C_6H_5, \end{array}$$

analogo all' ossilepidene aghiforme di Zinin. Questi composti però si trasformano nei rispettivi lattoni per semplice riscaldamento. L'α-acetilpirrolo invece dà direttamente il difenilpirrilcrotolattone, che per azione degli alcali si trasforma nell' acido α-difenil-β-pirroilpropionico , precisamente come fanno il trifenilcrotolattone e l'ossilepidene, cristallizzato in tavolette, di Zinin.

Per ultimo voglio accennare che l'α-acetilpirrolo forma prodotti di condensazione anche con gli eteri composti. Con l'ossalato etilico, in presenza di etilato sodico, esso dà l'*etere etilico dell' acido pirroilpiruvico:*

$$C_4H_3NH . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5,$$

che cristallizza in pagliette giallognole, splendenti, fusibili a 123°, ed un altro composto, cristallizzato in aghi giallo-dorati, della formola

$$C_8H_5NO_3.$$

Queste notizie preliminari saranno seguite fra poco da una dettagliata e più estesa comunicazione, in cui mi riservo di descrivere anche l'azione di altri eteri composti sopra i derivati chetonici dei pirroli.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale. Giugno 1890.

Sopra la dimetiletilendiammina, un nuovo isomero della putrescina;

Nota di ANGELO ANGELI.

Il metodo di riduzione proposto dal Ladenburg è stato in questi ultimi tempi applicato da Ciamician e Zanetti alla riduzione delle diossime con ottimi risultati. Per questa via essi ottennero, dalla diossima della dialdeide succinica, la tetrametilendiammina (1). Tentando di estendere questa reazione, ho trovato che si applica pure con buon risultato alla riduzione della diossima del diacetile. Il diacetile venne preparato col metodo di Pechmann (2) e trasformato nella diossima corrispondente seguendo le indicazioni date da Fittig (3).

(1) Berl. Ber. XXII, 1968, Gazz. Chim. XX, 73.
(2) Berl. Ber. XXI, 1411.
(3) Berl. Ber. XX, 3179.

In un apparecchio a ricadere vennero introdotti un grammo di diacetildiossima e 70 grammi di alcool assoluto. Vi si aggiunse quindi poco per volta il sodio a piccoli pezzi, riscaldando a b. m. verso la fine della reazione per sciogliere tutto il metallo. È conveniente di non impiegare più di un grammo di diossima per volta, perchè altrimenti una parte ne rimane sempre inalterata. A reazione compiuta, vi si aggiunse un po' d'acqua e si distilla in corrente di vapore. Il distillato, che ha reazione fortemente alcalina ed odore basico, viene acidificato con acido cloridrico ed evaporato a b. m. Rimane una massa sciropposa, colorata in giallognolo, che per raffreddamento cristallizza. Questo residuo venne distillato con un eccesso di potassa, ed il liquido ottenuto trasformato nuovamente nel cloridrato.

Cloroaurato. — Il cloridrato precedente, disciolto in pochissima acqua, viene trattato con eccesso di soluzione concentrata di cloruro d'oro e concentrato a b. m. Dopo qualche tempo si depositano cristalli gialli, che vennero purificati per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, acidificata con acido cloridrico. Il prodotto puro si presenta in bei cristallini giallo-ranciati, non molto solubili nell'acqua, che fondono a 288°, con decomposizione. Nel vuoto i cristalli sfioriscono, probabilmente perchè contengono acqua di cristallizzazione, che ancora non ho determinata.

L'analisi del sale seccato nel vuoto diede numeri, che conducono alla formola:

$$C_4H_{12}N_2 \,.\, 2HCl \,.\, 2AuCl_3 \,.$$

I. gr. 0,2644 di sostanza seccata nel vuoto diedero gr. 0,0626 di CO_2 e gr. 0,0566 di H_2O;

II. gr. 0,1383 di sostanza seccata nel vuoto diedero gr. 0,0705 di Au.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	6,45	—	6,25
H	2,37	—	1,82
Au	—	50,97	51,24

Ossalato. — La soluzione della base, ottenuta per distillazione

del cloridrato con potassa, venne esattamente neutralizzata con acido ossalico e portata a secco a b. m. Rimangono indietro croste cristalline quasi bianche, che vennero lavate con alcool assoluto bollente, nel quale sono quasi insolubili. L'ossalato così ottenuto, venne purificato ulteriormente sciogliendolo nell'acqua e precipitando la soluzione con alcool assoluto. Il sale puro si presenta in cristallini microscopici, bianchissimi. A 235° incomincia ad ingiallirsi e fonde a 237,5—238°, decomponendosi completamente.

La sostanza, seccata nel vuoto e poi a 100°, dette numeri corrispondenti alla formola:

$$C_4H_{12}N_2(COOH)_2.$$

gr. 0,1954 di sostanza diedero gr. 0,2873 di CO_2 e gr. 0,1470 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	40,10	40,45
H	8,35	7,86

Si può quindi ammettere con molta probabilità, che la base abbia la formola

$$C_4H_{12}N_2,$$

e che si formi dalla diossima del diacetile secondo l'equazione seguente:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CN . OH \\ \quad\quad | \\ CH_3 . CN . OH \end{array} + 4H_2 = \begin{array}{l} CH_3 . CH . NH_2 \\ \quad\quad | \\ CH_3 . CH . NH_2 \end{array} + 2H_2O$$

Sarebbe quindi la *dimetiletilendiammina*, isomera della tetrametilendiammina o putrescina.

La piccola quantità di materiale che aveva a mia disposizione, non mi ha permesso finora di studiare la base libera e gli altri

suoi derivati, ciò che mi riservo di fare quanto prima. Questa base contiene due atomi di carbonio assimmetrici

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ {}^*CH\,.\,NH_2 \\ | \\ {}^*CH\,.\,NH_2 \\ \cdot \\ CH_3 \end{array}$$

e perciò sarà forse possibile di prepararne i diversi isomeri geometrici.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale. Giugno 1890.

Sui derivati acetilici dell'indolo;

Nota di C. ZATTI e A. FERRATINI.

I derivati acetilici dell' indolo finora conosciuti erano il β-acetilindolo ed il β*n*-diacetilindolo

Non era però ancor nota la formazione contemporanea di un composto che presentasse i caratteri di un vero derivato monoacetilico, e completasse così l'analogia dei prodotti acetilici dell'indolo con quelli del pirrolo.

L'*n*-acetilindolo si forma però sempre in piccola quantità assieme ai due altri composti, ed il non essere stato trovato finora è da attribuirsi alla difficoltà che presentava la preparazione dell'indolo.

Noi abbiamo seguito per la preparazione dell' *n*-acetilindolo il

metodo già descritto per la produzione degli acetilindoli già conosciuti (1), riscaldando in tubi chiusi 1 parte d'indolo con 3 parti di anidride acetica alla temperatura di 180-200° durante quattro ore. Tentammo soltanto di modificare il metodo di depurazione del prodotto, per isolare possibilmente il composto cercato. Riuscimmo infatti, dopo scacciato l'eccesso di anidride acetica nel vuoto, ad ottenere per distillazione del prodotto greggio in corrente di vapore d'acqua una sostanza oleosa, più pesante dell'acqua, d'un color giallognolo, che non cristallizza nè per raffreddamento nè per lungo riposo. Essa ha un odore che ricorda quello degli acetilindoli conosciuti , pur non avendo con questi nessun carattere comune. La distillazione in corrente di vapore fu protratta sino a scomparsa nel distillato di goccioline oleose. Questo venne esaurito con etere, e l'olio ottenuto dall'estratto etereo sottoposto a nuova distillazione in corrente di vapor acqueo, per liberarlo completamente dagli altri due acetilindoli, che rimangono nel residuo, perchè meno volatili e più solubili nell'acqua. Ripetuto il trattamento etereo, la sostanza oleosa, ottenuta per distillazione della soluzione eterea seccata sul cloruro di calcio, fu sottoposta alla distillazione nel vuoto; a 152-153° ed alla pressione di 14^{mm} passa una sostanza oleosa, leggermente colorata in giallo, d'odore abbastanza sensibile. Il suo vapore arrossa intensamente un fuscello d'abete bagnato d'acido cloridrico.

Le analisi non corrispondono esattamente con la formola del vero acetilindolo, e ciò probabilmente per una lieve decomposizione, che non si può evitare anche distillando il prodotto a pressione molto ridotta.

I. 0,1793 gr. di sostanza diedero 0,5022 gr. di CO_2 e 0,0940 gr. di H_2O;

II. 0,1578 gr. di sostanza diedero 0,4420 gr. di CO_2 e 0,0852 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9NO$
	I.	II.	
C	76,35	76,39	75,47
H	5,83	5,96	5,66

(1) Ciamician e Zatti. Rend. Acc. Lincei V, 2° sem., pag. 105.—Gazz. Chim. 20, 84. -Berl. Ber. 22, 1976.

Il comportamento di questa sostanza con la potassa non lascia però dubbio alcuno sulla sua natura. L'acetilindolo liquido venne bollito a tale scopo a ricadere con una soluzione concentrata di potassa. Per raffreddamento si separa dal liquido alcalino una sostanza bianca cristallina, che distillata in corrente di vapor acqueo e fatta cristallizzare dall' etere petrolico, fonde a 52°, ed ha tutti i caratteri dell' *indolo*. Nella soluzione potassica venne poi dimostrata con tutto il rigore la presenza *d' acido acetico*. Il prodotto oleoso si scompone dunque con gli alcali acquosi in indolo ed acido acetico, e non può essere perciò che l' *n-acetilindolo*.

La soluzione acquosa, che rimane indietro nella preparazione dell'*n*-acetilindolo, contiene, in parti quasi eguali, gli altri due acetilindoli già conosciuti, che si separano per raffreddamento. La sostanza così ottenuta ha un punto di fusione intermedio fondendo a circa 180° (1).

La ragione di questo fatto risiede nella poca stabilità del β*n*-diacetilindolo, che viene decomposto non soltanto dai carbonati alcalini, ma anche dall'acqua bollente. In questo modo s'intende come la quantità di β-acetilindolo, che è minima nel prodotto greggio, si trovi aumentata considerevolmente dopo la distillazione con vapore acqueo.

Per provare l' esattezza di questa supposizione abbiamo bollito con acqua a lungo, a ricadere, il diacetilindolo purissimo ed abbiamo potuto trasformarlo completamente nel β–monoacetilindolo.

Per azione dell' anidride acetica sull' indolo si formano dunque direttamente soltanto due composti: l' *n-acetilindolo*, ed il β*n–diacetilindolo*. Il β-acetilindolo si trova nel prodotto della reazione probabilmente soltanto per azione dell' acqua sul composto diacetilico.

Nell'azione dell'anidride acetica sul pirrolo si formerà forse del pari assieme all'*n*-acetilpirrolo un derivato diacetilico l' *n*α-diacetilpirrolo, ma essendo questo composto assai più facilmente decomponibile dall'acqua del corrispondente derivato indolico, non è stato possibile finora di ottenerlo, ma si ebbe sempre in sua vece l'α-acetilpirrolo.

(1) Il β-acetilindolo fonde a 190-191°, il β*n*-diacetilindolo a 150-151°.

Crediamo utile di comparare le principali proprietà degli acetilindoli, riunendoli nel seguente specchietto per farne risaltare le differenze di comportamento.

	Punto di fusione	Punto d'ebolliz.	
β-acetilindolo . . .	190-191°	—	Non viene decomposto nè dall'acqua nè dagli alcali.
βn-diacetilindolo . .	150-151°	—	Dà per ebollizione con acqua il β-acetilindolo.
n-acetilindolo . . .	liquido	152-153° a 14mm	Per ebollizione con potassa dà indolo ed acido acetico.

Tentammo pure di ossidare il β-acetilindolo fusibile a 190-191°, con permanganato potassico per ottenere possibilmente un acido chetonico senza potere però conseguire lo scopo.

Azione dell'aldeide benzoica sul β-acetilindolo.

L'analogia dei derivati acetilici dell'indolo con quelli del pirrolo c'indusse a studiare l' azione dell' aldeide benzoica sul β-acetilindolo per vedere se si ottenesse un derivato analogo all' α-cinnamilpirrolo (1).

Gram. 1,5 di acetilindolo e gr. 2 di aldeide benzoica vennero fatti bollire a ricadere per circa 20 minuti con una soluzione abbastanza concentrata di potassa caustica. Il liquido assume un colore giallo, diviene lattiginoso, contiene sospesa una sostanza oleosa, densa, che per raffreddamento si rapprende in una massa gialla pastosa.

Questa venne separata dal liquido per filtrazione, lavata con acqua fredda e fatta cristallizzare parecchie volte dall' alcool bollente, in cui è poco solubile. Si separano per raffreddamento squamette gialle, lucentissime, che fondono a 229-231°. Il composto seccato nel vuoto e sottoposto all' analisi, diede numeri, che corrispondono alla formula del β-*cinnamilindolo.*

0,2122 gr. di sostanza diedero 0,6430 gr. di CO_2 e 0,1076 gr. di H_2O.

(1) Ciamician e Dennstedt. Gazz. Chim. 15, pag. 9.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{17}NO$
C	82,63	82,59
H	5,63	5,26

La sua formola di costituzione sarà perciò la seguente:

```
            C . CO . CH : CH . C6H5
           / \\
      C6H4    CH
           \ /
            NH
```

Bologna. Laboratorio di chimica generale. Giugno 1890.

Sull'azione del joduro di metile sull'idro-α-metilindolo;

Nota di C. ZATTI e di A. FERRATINI.

L'analogia dei derivati dell' indolo con quelli del pirrolo viene confermata anche dal comportamento dei primi con l'idrogeno nascente. Ancora prima che si sapesse, che il pirrolo può dare per riduzione due basi secondarie, la pirrolina e la pirrolidina, Jackson (1) preparò dall'α-metilindolo, chiamato impropriamente anche metilchetolo, per riduzione con stagno ed acido cloridrico, una base biidrogenata, che corrisponde alla α-metilpirrolina:

```
        CH
   HC //  \C ——— CH2           HC ——— CH2
   |       ||     |             ||      |
   HC \\  /C\   /CH CH3.        HC \   /CH CH3
        CH    NH                    NH
```

Questo alcaloide è stato ancora poco studiato (2) e noi abbiamo

(1) Berl. Ber. 14, 879.

(2) Vedi anche Max Wenzing. L. Ann. *239*, 239.

creduto necessario, proseguendo i nostri studi sugli indoli, di prepararne i derivati che si ottengono per azione del joduro di metile.

Una parte di idro-α-metilindolo e tre parti di joduro di metile vennero riscaldate leggermente in apparecchio a ricadere a b. m. per la durata di circa venti minuti. Si separa una sostanza oleosa, perchè insolubile nell'eccesso del joduro metilico, che è facilmente alterabile all'aria, colorandosi prima in roseo poi in rosso. Il prodotto liberato per distillazione dall' eccesso di joduro metilico, si solidifica formando una massa cristallina, che ha un forte odore indolico. Il miglior metodo di purificarla è quello di trasportare il contenuto del palloncino su filtro con alcool assoluto, e ripetere i lavamenti con alcool fino che si riesce ad ottenere il prodotto quasi incoloro. Dopo 4 o 5 cristallizzazioni dall' alcool assoluto bollente, si ottennero squamette bianchissime, prive di odore, che fondono in tubetto chiuso a 200-202°.

La sostanza seccata nel vuoto e sottoposta all'analisi diede numeri che corrispondono alla formula:

$$C_{11}H_{16}NI.$$

gr. 0,2548 di sostanza diedero gr. 0,4286 di CO_2 e gr. 0,1330 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{16}NI$
C	45,87	45,67
H	5,80	5,53

Questo composto ha tutte le proprietà dei joduri degli ammoni organici. È solubile nell'acqua e nell'alcool e si separa dalla sua soluzione acquosa per aggiunta di potassa. La sua costituzione deve essere perciò rappresentata nel seguente modo:

```
        CH2
       /  \
  C6H4     CH CH3 .
       \  /
   CH3. N . CH3
        |
        I
```

L'idrato corrispondente si ottiene per doppia decomposizione del

joduro con ossido d'argento umido; il liquido filtrato dà per svaporamento nel vuoto un residuo cristallino, deliquescente, che attira l'acido carbonico dell'aria. Noi abbiamo preparato anche il cloruro.

Una porzione del composto jodurato sopracitato, venne agitata in soluzione acquosa con cloruro d'argento, precipitato di recente, fino a completa trasformazione. Del cloruro cristallino e deliquescente, ottenuto per evaporaziono del liquido filtrato, studiammo il *cloroplatinato* ed il *cloroaurato*:

Cloroaurato.

Trattando una parte della soluzione acquosa del cloruro, leggermente acidificata con acido cloridrico, con cloruro d'oro in eccesso, si ottiene un precipitato giallo cristallino, che ricristallizzato dall'acqua bollente, dove è poco solubile, si separa per raffreddamento in cristalli tabulari, splendenti che fondono a 153-156°.

Una determinazione di oro dette risultati, che concordano colla formula:

$$C_{11}H_{16}NCl \cdot AuCl_3 .$$

gr. 0,1856 di sostanza diedero gr. 0,0728 di oro metallico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{16}NClAuCl_3$
Au	39,22	39,22

La forma cristallina di questo sale ed anche quella del seguente cloroplatinato vennero determinate dal dottor G. B. Negri, che gentilmente ci ha comunicato i risultati delle sue misure.

Sistema cristallino: monoclino.

Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,71260 : 1 : 0,86555; \quad \beta = 61°,48'$$

Forme osservate: (100), (001), $(\bar{1}11)$

Angoli	Misurati limiti	medio	Calcolati	n (1)
$\bar{1}00 : \bar{1}11$	57°.05′- 58°05′	57°.31′	*	14
$\bar{1}11 : 11\bar{1}$	112°.55′-113.05	112°.59	*	6
100 : 001	61°.42′- 62.05	61°.48	*	8
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	67°.12′- 67.02	67.°06	67°.01′	4
$001 : \bar{1}11$	71°.38′- 72.12	71°.58	72°.02 $\frac{1}{2}$	5

Cristalli estremamente piccoli, laminari secondo (100), alquanto allungati nel senso [010]. Le facce della forma ($\bar{1}11$) sono lucenti e piane e danno, generalmente, al goniometro immagini semplici, benchè alquanto diffuse. La (001) appare con facce strettissime, le quali raramente si prestano a buone misure.

Sfaldatura non osservata.

Sulla faccia 100 estinzione retta.

Cloroplatinato.

Una seconda porzione della soluzione acquosa dal cloruro, acidificata con acido cloridrico venne trattata con cloruro di platino in eccesso. Si separa una sostanza, che dapprima sembra oleosa, ma che per lento raffreddamento cristallizza in aghi di un giallo aranciato, che si scompongono intorno ai 190° e fondono completamente circa a 200°.

La determinazione di platino conduce alla formula:

$$(C_{11}H_{16}NCl)_2PtCl_4$$

gr. 0,1514 di cloroplatinato diedero gr. 0,0403 di Pt.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{16}NCl)_2PtCl_4$
Pt	26,62	26,57

Lo studio cristallografico ha dato il seguente risultato:

Sistema cristallino: triclino.

$$a : b : c = 0,71125 : 1 : 0,71095$$

A = 84°.46′	α = 92°.50′
B = 104°.49′	β = 75°.50
C = 99°.55′	γ = 81°.06′

Forme osservate (010), (110), ($1\bar{1}0$), (011), ($0\bar{1}1$), (101), ($\bar{1}01$).

Cristalli assai piccoli, allungati secondo [001], spesso tabulari per la predominanza di (010). Le facce della zona [001] sono generalmente imperfette. La forma (011) fu determinata dalle zone: [110 : $\bar{1}01$] e [010 : $0\bar{1}1$].

Angoli	Osservati limiti	medie	Calcolati	n
101 : $\bar{1}01$		90°.37′	*	1
101 : $0\bar{1}1$	53°.12′-54°.07′	53°.39	*	4
$\bar{1}01$: $\bar{1}01$	54°.22′-54°.38′	54°.26′	*	8
$\bar{1}01$: $\bar{1}\bar{1}0$	55°.06′-55°.49′	55°.35′	*	8
$\bar{1}\bar{1}0$: $\bar{1}10$	69°.00′-69°.02′	69°.01′	*	2
$\bar{1}\bar{1}0$: $0\bar{1}1$	———————	75°.58′	76°.29′	1
$0\bar{1}0$: $0\bar{1}1$	53°.08-53°.32′	53°.22′	53°.12′	5

Sulla faccia 010, a luce bianca, un piano di massima estinzione forma con *c* verso più *a* un angolo di 29°.50′, media di tre angoli misurati con 6 letture ciascuno.

Anche lo studio microscopico di detti cristalli, eseguito prima dello studio macroscopico, aveva messo fuori di dubbio il sistema cristallino triclino. Questi cristalli, analogamente a quelli del cloroaurato, furono ottenuti misurabili al goniometro, dopo ripetute cristallizzazioni, da soluzioni acquose assai diluite.

I liquidi alcoolici, che rimangono indietro nelle purificazioni del joduro ora descritto, danno per evaporamento un liquido oleoso, solubile nell'acqua, che ha un forte odore indolico. Per trattamento con potassa si ottiene un olio dello stesso odore, che non abbiamo ulteriormente studiato per la difficoltà che presentava la sua purificazione.

Un prodotto simile si ottiene anche distillando l'idrato dell'ammonio suaccennato.

Noi abbiamo anche tentato di ottenere un prodotto di riduzione dell' idro-α-metilindolo. Il metodo da noi seguito a questo scopo fu quello adoperato da Bamberger per la riduzione delle naftilammine. L'idro-α-metilindolo resiste però all'azione dell'alcool amilico e sodio, e non ci fu dato di ottenere un prodotto ulteriore di riduzione.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale, giugno 1890.

Sul safrolo;

di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

In una Nota preliminare, pubblicata recentemente, abbiamo messo in rilievo l'analogia dell'apiolo col safrolo e col metileugenolo. Nella presente comunicazione esponiamo in dettaglio alcune delle esperienze allora brevemente accennate.

Il punto di partenza dei nostri studi è stata la trasformazione dell'apiolo in isapiolo, da noi illustrata circa due anni or sono, che si compie per mezzo della potassa alcoolica. Un'analoga trasformazione viene prodotta, secondo le esperienze di Eykmann e le nostre, dallo stesso reattivo in molti composti che contengono il gruppo allilico.

Che il safrolo in certe condizioni modifichi le sue proprietà senza mutare la sua composizione, venne osservato, già molti anni or sono, da Grimaux e Ruotte (1) e più recentemento da J. Schiff (2) e Poleck, che ottennero, scaldando il safrolo, con sodio metallico o con un miscuglio di potassa solida e formiato sodico, un composto che presentava la stessa composizione centesimale del safrolo, senza averne le ordinarie proprietà. Questa trasformazione si effettua molto più facilmente e completamente scaldando il safrolo con potassa alcoolica a b. m.

L' *Isafrolo* si prepara bollendo per 24 ore a ricadere, un miscuglio di 100 gr. di safrolo con 250 gr. di potassa, sciolta in mezzo litro d' alcool a 94 $^0/_0$. Per ottenere il nuovo composto si distilla il liquido alcalino, allungato con acqua, per eliminare l'alcool, si diluisce un' altra volta con acqua il residuo e si separa l'olio direttamente o per estrazione con etere.

L' isafrolo greggio così ottenuto, seccato con cloruro di calcio, passa in gran parte fra 245-250°. Il suo punto d' ebollizione è 246-248°. Il suo odore non differisce molto da quello del composto da cui deriva, ma è più debole. È un liquido incoloro che non si

(1) L. Annal. 152, 91.
(2) Berl. Ber. 17, 1935 e 1940.

solidifica a—18°. Si scioglie nell'etere, nell'alcool, nel benzolo, nell'acido acetico in qualunque proporzione ed è quasi insolubile nell'acqua e negli alcali. L'acido solforico lo scioglie con intensa colorazione rossa. È un isomero del safrolo. Una determinazione del suo peso molecolare fatta col metodo di Raoult in soluzione acetica dette, per una concentrazione di 1,45 %, il peso molecolare 159, mentre la formola $C_{10}H_{10}O_2$ richiede 162.

Nei liquidi alcalini, che rimangono indietro nella preparazione dell'isafrolo, è contenuta in piccola quantità una sostanza fenica, che si può ottenere per acidificazione. Anche l'apiolo dà analogamente, oltre all'isapiolo, un simile prodotto.

Il comportamento dell'isafrolo con gli ossidanti è perfettamente analogo a quello dell' isapiolo. Come quest' ultimo esso dà facilmente l'aldeide o l'acido corrispondente, a seconda se si fa l'ossidazione coll'acido cromico o con permanganato potassico.

Nel primo caso si ottiene, come ha trovato anche Eykmann, il *piperonale.* Noi abbiamo eseguita l'ossidazione impiegando su 5 gr. di isafrolo, 25 gr. di bicromato potassico e 8 gr. d'acido solforico diluito con 80 gr. di acqua. Durante il processo si svolgono vapori d'aldeide acetica. Distillando con vapore acqueo, passa l' aldeide piperonilica, che si purifica per mezzo del composto bisolfitico. Da 5 gr. d'isafrolo se ne ottennero 3,4 gr.

L'ossidazione con camaleonte venne fatta trattando l'isafrolo in porzioni di 5 gr. per volta, sospesi in mezzo litro d'acqua bollente, con 26 gr. di permanganato potassico sciolti in 1250 cc. d'acqua. L'ossidazione avviene rapidamente ed il liquido alcalino, filtrato dagli ossidi manganici, emette un lieve odore di piperonale quando lo si concentra. Acidificando la soluzione debitamente concentrata, si ottiene un precipitato pulverulento, che cristallizza d'acqua bollente in aghetti senza colore, che fondono a 228° ed hanno tutte le proprietà dell'*acido piperonilico.* 5 gr. di isafrolo ne danno due grammi.

Le acque madri da cui s'è ottenuto quest'acido contengono, oltre ad acido acetico, un altro acido solido più solubile. I liquidi gialli vennero perciò estratti con etere, il quale lascia indietro per svaporamento un olio denso e giallo, che si solidifica dopo qualche tempo. Questo nuovo composto cristallizza facilmente dal benzolo, per cui questo solvente serve a purificarlo. Dalle soluzioni

benzoliche calde si ottengono, per raffreddamento, aghetti lievemente colorati in giallo, che fondono irregolarmente fra 130° e 140°. perchè contengono benzolo di cristallizzazione. Per liberarli completamente da questo, non serve il riscaldamento prolungato a 100°, ma conviene cristallizzarli dall'acqua bollente. In tal modo si ottengono aghi, che fondono a 148-149°, e che sono ancora lievemente colorati in giallo.

L'analisi dette numeri che conducono alla formola:

$$C_9H_6O_5 ,$$

sebbene non vi sia una coincidenza perfetta del carbonio, forse in causa di un po' di benzolo, trattenuto dalla sostanza anche dopo la cristallizzazione dall'acqua.

0,1740 gr. di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico dettero 0,3592 gr. di CO_2 e 0,0494 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_6O_5$
C	56,29	55,67
H	3,15	3,09

Il nuovo acido è solubile nell'acqua e nel benzolo bollenti, ed inoltre nell'etere, nell'alcool e nell'acido acetico. La sua soluzione acquosa è gialla, i suoi sali sono senza colore. Riscaldando questi o anche l'acido libero, si svolge l'odore dell'aldeide piperonilica.

Dei sali di questo acido, che verrà ulteriormente studiato, non abbiamo preparato finora che il

Sale argentico ($C_9H_5AgO_5$), che si ottiene facilmente precipitando la soluzione ammoniacale dell'acido con nitrato d'argento. Cristallizza dall'acqua bollente in squamette. L'analisi di questo sale conferma la formola suaccennata dell'acido.

I. 0,5660 gr. di sostanza dettero 0,2030 gr. di Ag;

II. 0,2912 gr. di sostanza dettero 0,3844 gr. di CO_2 e 0,0478 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_9H_5AgO_5$
Ag	35,86	——	35,88
C	——	36,00	35,88
H	——	1,82	1,66

Tenendo conto della composizione e del comportamento di questo corpo, risulta come probabile ch' esso sia un *acido diossimetilenfenilgliossilico*, che potrebbe dirsi più brevemente *acido piperonilchetonico.* La sua formola sarebbe la seguente:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ CO \,.\, COOH \end{array} \right.$$

Accenneremo inoltre che l' isapiolo non dà per ossidazione col permanganato soltanto l'acido apiolico, ma che, assieme a questo e ad acido acetico, si forma del pari un acido chetonico, di cui ci riserbiamo l'ulteriore descrizione, il quale ha probabilmente la formola:

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO \,.\, COOH \end{array} \right.$$

Riduzione dell' isafrolo.

L' isafrolo viene facilmente ridotto dall' idrogeno che si svolge dall' alcool per azione del sodio, ed i prodotti che ne risultano sono il diidrosafrolo ed il metapropilfenolo.

Per istudiare questa singolare reazione vennero impiegati 25 gr. di isafrolo sciolti in 200 cc. d' alcool assoluto, e la quantità di sodio necessaria per saturare l' alcool. La riduzione venne incominciata a freddo e compiuta a b. m. Il prodotto dà per aggiunta d'acqua un precipitato oleoso. Distillando l'alcool passano di questo soltanto piccole quantità, mentre la parte maggiore rimane indietro nel liquido alcalino. Estraendo con etere e distillando la soluzione eterea, seccata col cloruro di calcio, si ottiene un liquido oleoso, senza colore, che passa quasi completamente a 228°.

Esso ha la composizione d'un *diidrosafrolo,* come lo dimostra la seguente analisi:

0,1902 gr. di sostanza dettero 0,5106 gr. di CO_2 e 0,1286 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$
C	73,21	73,17
H	7,51	7,31

L'idrosafrolo è senza dubbio un derivato idrogenato del safrolo, nel quale il gruppo propenilico " C_3H_5 " è trasformato in gruppo propilico; la sua costituzione sarà perciò da esprimersi con la formola :

$$C_6H_3 \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ C_3H_7 \end{cases}$$

Esso ha un odore simile a quello del safrolo, ma molto più debole, è quasi insolubile nell'acqua e si scioglie invece facilmente negli altri solventi ordinarii, quali sono l' etere, l' alcool, l' acido acetico ecc. Con acido solforico dà subito una colorazione gialla, che diviene tosto rossa.

Oltre all' idrosafrolo si forma, come s' è detto, nella riduzioue anche un composto fenico, che rimane disciolto nel liquido alcalino. Per ottenere il fenolo, si acidifica la soluzione e la si estrae nuovamente con etere. La soluzione eterea, seccata sul cloruro calcico, dà per svaporamento un liquido, che bolle anch'esso a 228°. Malgrado questa casuale coincidenza, il prodotto è ben diverso da quello già descritto.

Esso ha la composizione d'un *propilfenolo*.

0,1506 gr. di sostanza dettero 0,4374 gr. di CO_2 e 0,1180 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{12}O$
C	79,21	79,41
H	8,70	8,82

Le sue proprietà coincidono con quelle del metapropilfenolo descritto da Jacobsen (1) ad eccezione del punto di fusione. Questo autore potè solidificare il suo prodotto e trovò che fondeva a 26°, il nostro fenolo rimase invece liquido anche nel miscuglio di sale e ghiaccio. Il propilfenolo ottenuto dall'isafrolo ha l'odore dei fe-

(1) Berl. Ber. 11, 1062.

noli superiori, si scioglie facilmente nell'etere, nell'alcool e nell'acido acetico ed è poco solubile nell' acqua. La soluzione acquosa dà col cloruro ferrico una colorazione fugace azzurro-grigiastra, nella soluzione alcoolica invece lo stesso reattivo produce una colorazione verde. Si scioglie negli alcali e la soluzione sodica si rapprende, se è convenientemente concentrata, in una massa cristallina; il composto potassico si separa invece allo stato oleoso.

Per determinare la posizione relativa dell'ossidrile e del gruppo propilico, abbiamo ossidato l'etere metilico del fenolo in questione.

Questo etere venne preparato col metodo ordinario, trattando in un apparecchio a ricadere a b. m., il fenolo (5,5 gr.) con la quantità necessaria di potassa (2,3 gr.) e di joduro metilico (7 gr.), in soluzione di alcool metilico (25 cc.). Il prodotto, lavato con lisciva di potassa e convenientemente purificato bolle a 212-213° (1) ed ha la composiziono dell'*etere metilico d'un propilfenolo*.

0,1670 gr. di sostanza dettero 0,4912 gr. di CO_2 e 0,1410 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O$
C	80.22	80,00
H	9,38	9,33

L' ossidazione avviene facilmente impiegando il permanganato potassico. Per 1 gr. di etere, sospeso in 100 cc. d'acqua bollente, si consumarono 6,3 gr. di permanganato, sciolto in 300 cc. di acqua.

Per compiere la riduzione del camaleonte è necessario riscaldare, in fine dell' operazione, per qualche ora a b. m. Il liquido alcalino, separato dal precipitato manganico e concentrato convenientemente, dà per acidificazione e trattamento con etere un prodotto cristallino, che, cristallizzato dall'acqua calda, fonde a 107° ed ha tutte le proprietà dell'acido *m-metilossibenzoico* descritto da Oppenheim e Pfaff (2).

0,1462 gr. di materia dettero 0,3386 gr. di CO_2 e 0,0728 gr. di H_2O.

(1) Temperatura corretta coll'aiuto delle tavole pubblicate da Rimbach (Berl. Ber. 22, 3072).

(2) Berl. Ber. 8, 887.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_8O_3$
C	63,16	63,16
H	5,53	5,26

Le esperienze ora descritte dimostrano che l'isafrolo dà per riduzione, oltre al composto biidrogenato, il *metapropilfenolo*. Questo composto si forma per eliminazione dell' ossidrile situato in posizione " para „ nella molecola del safrolo; l'ossigeno viene staccato assieme al gruppo metilenico probabilmente in forma di alcool metilico.

La riduzione dell'isafrolo potrà essere espressa dalla seguente uguaglianza :

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} > CH_2 \right. \atop C_3H_5 \quad + H_2 = \quad C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} O > CH_2 & (4 \\ O & (3 \\ C_3H_7 & (1 \end{array} \right.$$

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} O > CH_2 & (4 \\ O & (3 \\ C_3H_7 & (1 \end{array} \right. + 2H_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{ll} OH & (3 \\ C_3H_7 & (1 \end{array} \right. + CH_3 . OH$$

Accenneremo inoltre che anche l'isapiolo subisce per azione del sodio ed alcool una analoga riduzione, formando, oltre al *diidroapiolo*, un *fenolo* che ha probabilmente la seguente formola :

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$$

È strano che invece tanto l' *apiolo* che il *safrolo* non vengano sensibilmente modificati dall' alcool e sodio. Trattando il safrolo nello stesso modo dell'isafrolo, si ottenne un prodotto che bolliva esattamente alla temperatura del composto primitivo, e l' analisi venne a confermare che in questo caso la riduzione non era avvenuta.

0,2272 gr. di materia dettero 0,6152 gr. di CO_2 e 0,1304 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_2$	calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$
C	73,85	74,07	73,17
H	6,38	6,17	7,31

Nel liquido alcalino non sono contenute che minime traccie di un composto di natura fenica.

Azione del bromo sull'isafrolo.

Qualche tempo fa Ginsberg (1) descrisse un composto tribromurato ottenuto dall'isapiolo. Desiderando di trovare nuovi fatti che servissero a meglio caratterizzare l' isafrolo ed a distinguerlo dal safrolo, abbiamo cercato d'ottenere un derivato bromurato. A tale scopo abbiamo trattato 3 gr. d'isafrolo, sciolti in 10 cc. di solfuro di carbonio, a poco a poco con 15 gr. di bromo. Il liquido si colora in bruno, emette vapori di acido bromidrico e dà per evaporazione una massa cristallina dello stesso colore. Questa venne sciolta nel cloroformio e la soluzione dibattuta con liscivia di potassa e portata a secco. Il residuo, fatto cristallizzare dall' etere petrolico bollente, assume forma cristallina e si presenta in aghetti privi di colore che fondono a 109-110°.

Questa sostanza è un composto tribromurato, ma non crediamo sia il tribromoisafrolo, ci sembra invece più probabile, che essa sia il *bibromuro di monobromoisafrolo.*

0,6014 gr. dettero 0,8463 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9BrO_2Br_2$
Br	59,88	59,85

Questo corpo è solubile nell'etere petrolico, nel cloroformio, nel benzolo e nell'alcool. Bollendolo con acqua o con alcool si ottiene una soluzione acida, ciò che rende assai probabile, che in questo modo si elimini una parte del bromo addizionato.

Bologna, Laboratorio di Chimica generale, giugno 1890.

---

(1) Berl. Ber. 21, 2514.

Sull'eugenolo;

di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

I tentativi fatti allo scopo di trasformare l'eugenolo in un isomero, in modo analogo all'apiolo ed al safrolo, non ci hanno dato buoni resultati ed anche Eyckmann non ebbe maggior fortuna di noi (1). Bollendo a b. m. l'eugenolo con potassa alcoolica per 24 ore, abbiamo ottenuto un prodotto, che passava fra 252-253°, e che conteneva certamente molto eugenolo inalterato. La formazione di un composto potassico, in causa dell' ossidrile fenico libero contenuto nell' eugenolo, impedisce l' azione della potassa su quest' ultimo, in modo che la metamorfosi avviene parzialmente soltanto.

Nel *metileugenolo* invece questa si compie con grande facilità ed in modo quasi completo. L'etere metilico dell' eugenolo venne preparato riscaldando a b. m. 60 gr. del fenolo con 21 gr. di potassa e 53 gr. di joduro di metile in soluzione d' alcool metilico. Il prodotto lavato con potassa e seccato sul cloruro calcico, bolliva a 247-248° a 746 mm. di pressione. Il punto di ebollizione del metileugenolo è secondo Matsmoto 244-245° (2).

Noi abbiamo determinato la quantità di *ossimetile* contenuta nel nostro prodotto ottenendo il seguente risultato:

0,2666 gr. di sostanza, trattata col metodo di Zeisel, dettero 0,6924 gr. di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8(OCH_3)_2$
$2(OCH_3)$	34,26	34,83

La trasformazione del metileugenolo in *isometileugenolo* venne eseguita in modo del tutto analogo a quella del safrolo in isafrolo. Una parte di metileugenolo venne bollita a b. m. per 24 ore con una soluzione di una parte di potassa in 2 parti d'alcool assoluto.

(1) Berl. Ber. 23, 860.
(2) Ibid. 11, 128.

L'isometileugenolo, separato dalla potassa e dall'alcool col metodo già descritto, bolle a 263° ed ha la stessa composizione della sostanza primitiva.

0,2224 gr. di sostanza dettero 0,6078 gr. di CO_2 e 0,1616 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}O_2$
C	74,53	74,16
H	8,07	7,86

È un liquido senza colore e quasi senza odore , insolubile nell' acqua e solubile negli altri solventi ordinari. L' acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione giallo-rossastra.

Ossidando il metilisoeugenolo con bicromato potassico ed acido solforico si ottiene, oltre alla *metilvanillina, l' acido veratrico* corrispondente. Noi abbiamo eseguito l' esperienza con 2 gr. di isometileugenolo, riscaldandolo a ricadere con una soluzione di 7 gr. di bicromato potassico in 150 gr. d' acqua acidificata con 10 gr. d'acido solforico. Durante l'ebollizione si sviluppano vapori d' aldeide acetica. Terminata la riduzione dell'acido cromico, si estrae con etere e si dibatte la soluzione eterea con carbonato sodico. Questo scioglie l'*acido veratrico,* che si ottiene dalla soluzione alcalina per acidificazione, e nel liquido etereo rimane la *metilvanillina*, che venne purificata mediante il composto bisolfitico.

Il metilisoeugenolo viene ossidato facilmente anche dal permanganato potassico, ed i prodotti di ossidazione così ottenuti, corrispondono perfettamente a quelli che derivano in modo analogo dall'isapiolo e dall'isafrolo.

Noi abbiamo impiegato 5 gr. di isometileugenolo e li abbiamo trattati in presenza di un mezzo litro d'acqua bollente, con 24 gr. di permanganato potassico, sciolti in 1200 gr. d'acqua. L' ossidazione, che è rapida in principio, diviene poi più lenta e deve venire compiuta per riscaldamento a b. m. Il liquido alcalino filtrato dagli ossidi manganici, contiene i sali di due acidi organici, che si separano nel seguente modo. La soluzione, convenientemente concentrata, acidificata con acido solforico, dà un precipitato bianco, che, dopo essere stato purificato con alcune cristallizzazioni

dall'acqua bollente, fonde a 175° ed ha tutte le proprietà dell'*acido veratrico*

$$C_6H_3 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ COOH \end{cases}.$$

Il liquido filtrato è colorato in giallo e contiene un nuovo acido chetonico, che corrisponde all' acido piperonilchetonico ottenuto dall' isafrolo. Lo si ottiene estraendo la soluzione con etere e facendo cristallizzare il prodotto dal benzolo bollente. Anche questo acido trattiene benzolo di cristallizzazione, ed è perciò conveniente cristallizzarlo in fine dall'acqua bollente. Lo si tiene in forma di cristallini bianchi che fondono a 137°.

La sua formola corrisponde alla costituzione :

$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO.COOH \end{cases}.$$

0,1852 gr. di sostanza dettero 0,3854 gr. di CO_2 e 0,0816 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_5$
C	56,75	57,14
H	4,89	4,76

Esso si presenta in piccoli cristallini raggruppati in forma di mammelloncini o in aghi lunghi e bianchi. È solubile nell' acqua, nell'alcool, nel benzolo, nell'etere e nell'acido acetico. La sua soluzione acquosa è colorata in giallo, i suoi sali sono invece senza colore. Riscaldato sopra il suo punto di fusione dà un liquido giallo, che ha l'odore della vaniglia.

La soluzione acquosa trattata con cloridrato di fenilidrazina dà, a caldo, un precipitato giallo.

Questo acido è identico a quello ottenuto da Tiemann e Matsmoto (1) per ossidazione del metileugenolo ed è da chiamarsi : *acido diossidimetilfenilgliossilico*. Esso verrà ulteriormente studiato. Per ultimo diremo che l'isometileugenolo dà i due acidi in grande quantità : da 15 gr. ne abbiamo ottenuti 5,8 di acido veratrico e 9,7 di acido chetonico.

(1) Berl. Ber. 11, 142.

Riduzione dell'isometileugenolo.

Ci è sembrato degno di studio il comportamento dell'isometileugenolo all'azione dell'alcool e sodio, allo scopo di vedere se anche in questo caso, oltre al composto diidrogenato, si ottenesse un fenolo monoatomico come coll'isafrolo.

L'isometileugenolo non subisce però una così profonda riduzione, e l'unico prodotto che si ottiene è il *biidrometileugenolo.* Sembra dunque che nell'isapiolo e nell'isafrolo l'eliminazione d'un atomo d'ossigeno, nella riduzione coll'alcool e sodio, venga determinata dalla presenza del gruppo biossimetilenico.

Noi abbiamo trattato a b. m. 10 gr. di isometileugenolo, sciolto in 100 cc. d'alcool assoluto, con la quantità di sodio necessaria a saturare l'alcool. Il prodotto sciolto nell'acqua e liberato dall'alcool, venne estratto con etere e distillato. Bolle a 246^0 ed ha la composizione corrispondente alla formola:

$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$$

0,1604 gr. di sostanza dettero 0,4304 gr. CO_2 e 0,1298 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{16}O_2$
C	73,18	73,33
H	8,99	8,88

Nel liquido alcalino sono contenute solamente lievi tracce di una materia di natura fenica.

Il biidrometileugenolo è un liquido senza colore, d'un odore simile a quello dell'idrosafrolo. È insolubile nell'acqua, ma si scioglie negli altri solventi ordinari. Con acido solforico concentrato dà, per lieve riscaldamento, una debole colorazione rossastra.

Azione del bromo sull' isometileugenolo.

Se si tratta l'isometileugenolo col bromo con certe precauzioni, si riesce ad ottenere un composto bromurato, che noi riteniamo essere il *bibromuro d'isometileugenolo:*

$$C_6H_3 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ C_3H_5Br_2 \end{cases}.$$

Noi abbiamo sciolto 3 gr. di materia in 20 cc. d'etere anidro ed abbiamo aggiunto alla soluzione, raffreddata con un miscuglio di ghiaccio e sale, tanto bromo fino a che questo ne rimase in lieve eccesso. Si formò tosto un precipitato bianco, che venne filtrato e lavato con acqua, dopo di avervi aggiunto alcune goccie di acido solforoso per togliere il bromo libero. Il prodotto secco venne purificato facendolo cristallizzare dall'etere petrolico bollente. Si ottengono in tal modo cristalli senza colore che fondono a 100-102°.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla formola suaccennata.

0,3906 gr. di materia dettero 0,4341 di AgBr.

In. 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}Br_2O_2$
Br	47,29	47,33

Il bibromuro di isometileugenolo si scioglie nell'etere, nell'alcool, nel cloroformio, nel benzolo e nell'etere petrolico; nell'acqua rimane indisciolto. Bollendolo con questa si ottiene un liquido, che ha reazione acida e lo stesso avviene se si riscalda la sua soluzione alcoolica.

Questi studi verranno in parte proseguiti ed estesi anche all'anetolo, ed i risultati ottenuti saranno discussi più tardi, quando ce ne serviremo per dedurre la costituzione dell'apiolo e dei suoi derivati.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale, giugno 1890.

Sul fluoruro cromico violetto;

Nota di G. FABRIS.

Il fluoruro cromico ($CrFl^3$) si conosce finora soltanto nella modificazione verde. Avendo potuto ottenerlo violetto, e combinato all'acqua, non mi sembra inutile descriverlo brevemente. È da ricordarsi che il Recoura ottenne nel 1885 il cloruro violetto idrato, e recentemente il bromuro violetto pure combinato all'acqua.

Se si tratta il solfato cromico violetto con un eccesso di fluoruro neutro di ammonio e si scalda, si ottiene un precipitato verde, cristallino, la cui composizione si può rappresentare con la formula $CrFl^3 . 3NH^4Fl$ (1). Se invece si opera a freddo, senza impiegare un eccesso di fluoruro ammonico, si ottiene il fluoruro cromico violetto ed idrato.

Ho preparato il solfato cromico violetto seguendo il metodo di Traube (3); ne ho fatto una soluzione acquosa concentratissima, alla quale ho aggiunto a poco a poco ed a freddo il fluoruro di ammonio. Ho ottenuto così un precipitato violetto, cristallino, pochissimo solubile nell' acqua, anche calda; insolubile nell' alcool e nel fluoruro ammonico: solubile in violetto nell' acido cloridrico e in verde nella potassa. Sotto l'azione del calore svolge molta acqua, leggermente acida, diventa verde e alla fine si trasforma completamente, in presenza dell'aria e a temperatura abbastanza elevata, in sesquiossido di cromo.

L'analisi qualitativa dimostra che questa sostanza contiene soltanto fluoro, cromo ed acqua: di ammoniaca non si trovano neppur tracce nel prodotto ben levato e spremuto fortemente fra carta da filtro.

Per l'analisi quantitativa il cromo fu precipitato con l' ammoniaca e pesato come ossido e il fluoro determinato col metodo di Penfield (3). Per la determinazione dell'acqua fu scaldato, in corrente di aria asciutta, un dato peso di sostanza, mescolata a un grande eccesso di carbonato sodico perfettamente secco, e si fece condensare ed assorbire il vapore, che si svolgeva, in tubi di vetro contenenti pomice solforica, e pesati prima dell' esperienza. La calcinazione della sostanza, in presenza dell' aria, eseguita con le dovute precauzioni, servì a verificare il valore ottenuto per il cromo precipitandolo come ossido.

(1) I fluosali $CrFl^3 . 3NH^4Fl$ e $CrFl^3 2KFl$ erano stati da me ottenuti fin dal 1885, e da A. Piccini annunziati nella Nota: *Sui composti fluorurati del titanio corrispondenti al sesquiossido* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1885) cioè un anno prima che fossero descritti dal Wagner (Berl. Ber. XIX, 1889)

(2) Annal. Chem. Pharm. LXVI-168.

(3) Chem. News. XXXIX-197.

I. gr. 1,2050 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,3393 di Cr^2O^3;

II. gr. 0,741 precipitati con ammoniaca dettero gr. 0,2081 di Cr^2O^3;

III. gr. 0,6994 vollero gr. 0,04196 di NH^3;

IV. gr. 0,5280 dettero gr. 0,3153 di H^2O.

Calcolato per							
$CrFl^3 + 9H^2O$			I.	II.	III.	IV.
Cr	= 52	19,18	19,25	19,20	—	—
Fl^3	= 57	21,04	—	—	20,11	—
$9H^2O$	= 162	59,78	—	—	—	59,71
$CrFl^3 + 9H^2O$	271	100,00				

Non vi è quindi alcun dubbio che la composizione di questo fluoruro può esprimersi con la formula $CrFl^3 + 9H^2O$.

La sua poco solubilità e la facilità con cui si trasforma, non mi hanno permesso di combinare questo corpo con i fluoruri alcalini e ottenere così dei fluosali cromici violetti, la cui comparazione con quelli verdi potrebbe avere un qualche interesse.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Metilguanicile e trimetilguanicile;

Nota del dott. TOMMASO CURATOLO.

(*Giunta il 21 giugno 1890*).

Fin dal 1886, avendo letto che il Prof. Schiff per l'azione dell'aldeide acetica sopra la guanidina (Berichte 11, pag. 834) aveva ottenuto dei prodotti resinosi, mi ero prefisso farvi agire l'etere acetacetico, che ha un'azione alquanto più moderata delle aldeidi.

Avevo già fatto agire nel dicembre 1886 (a Bari, dove allora mi trovavo) l'etere acetacetico sulla guanidina ottenendo un prodotto bianco, amorfo, allorchè mi venne di leggere nei *Berichte* di quell'anno a pag. 219 una memoria di R. Behrend " *Sulla condensazione dei corpi del gruppo dell'urea con etere acetacetico.* " In fondo ad essa memoria il Behrend dice semplicemente " che mettendo a ricadere per alcune ore soluzioni alcooliche di carbonato di guanidina ed etere acetacetico si ottiene un composto $C_5H_7N_3O$ analogo al metiluracile. "

Ciò bastò per farmi arrestare nello studio intrapreso.

Ora però, dopo 4 anni, siccome più nulla ho letto sul proposito, e siccome nella suddetta nota il Behrend non descrive che qualche proprietà del cennato composto, nè parla di alcun suo derivato, così mi fo ardito pubblicare quanto già da parecchio tempo ho fatto su tale soggetto.

I. *Metilguanicile.*

Riscaldando in apparecchio a ricadere alla temperatura di 130-150°, per alcune ore, del carbonato di guanidina con un leggero eccesso di etere acetacetico, si ha svolgimento di CO_2 e nel palloncino resta una massa solida, bianca, amorfa, bagnata dall'eccesso di etere alquanto colorato.

La reazione avviene del pari sciogliendo l'etere acetacetico in alcool, sospendendovi il carbonato di guanidina finamente polverato e riscaldando a bagno maria. Anche in questo caso il liquido si colora alquanto in rossiccio e si ottiene sulle pareti del pallone una crosta amorfa, bianca, insolubile quasi completamente nell'alcool.

Tanto nell'uno che nell'altro caso, la massa amorfa viene lavata con alcool per asportare l'etere acetacetico che la bagna; la si fa quindi disciogliere dall' acqua bollente, donde col raffreddamento si riottiene cristallizzata in bei cristallini aciculari, bianchi, splendenti, che si raggruppano in forme arborescenti. Asciugata fra carta e poi seccata nel vuoto, sopra acido solforico, da diverse sue analisi ho ottenuto i seguenti risultati:

I. gr. 0,4610 di sostanza, bruciati con ossido di rame, hanno dato gr. 0,2290 H_2O e gr. 0,8165 CO_2; e quindi:

$$H\ \%_0 = 5,52 \qquad C\ \%_0 = 48,28$$

II. gr. 0,4372 di detta sostanza, egualmente trattati, diedero: gr. 0,2285 H_2O e gr. 0,7778 CO_2; e quindi:

$$H\ \%_0 = 5,81 \qquad C\ \%_0 = 48,51$$

III. gr. 0,3180 di sostanza furono trattati col metodo Will e Warrentrapp: l'ammoniaca svoltasi fu fatta assorbire da 10 cmc. sol. N. di H_2SO_4; occorsero poscia cmc. 2,5 soluz. N. di KOH per neutralizzare completamente l' acido; si ha quindi NH_3 formatasi gr. 0,1275 corrispondente a gr. 0,1050 N cioè:

$$N\ \%_0 = 33,02;$$

IV. gr. 0,4252 di sostanza, trattati come sopra hanno dato gr. 0,1666 NH_3, corrispondenti a gr. 0,1372 N; cioè:

$$N\ \%_0 = 32,26$$

Cosicchè abbiamo:

	H %	C %	N %
trovato 1ª	5,52	48,28	33,02
trovato 2ª	5,81	48,51	32,26
Calcolato per $C_5H_7N_3O$	5,60	48,00	33,60

La reazione è dunque avvenuta secondo la seguente equazione:

$$CN_3H_5 + C_6H_{10}O_3 = H_2O + C_2H_6O + C_5H_7N_3O$$

e badando alla costituzione della guanidina, al modo di agire dell'etere acetacetico ed alle proprietà, che in appresso descriverò, del derivato, mi pare evidente che gli spetti la formula di costi-

tuzione $C\begin{array}{l} \diagup NH - C{-}CH_3 \\ . NH \qquad \searrow CH \\ \diagdown NH{-}{-}CO \diagup \end{array}$, la quale essendo analoga a quella del metiluracile $C\begin{array}{l} \diagup NH - C{-}CH_3 \\ {=}O \qquad \searrow CH \\ \diagdown NH{-}CO \diagup \end{array}$, mi fa sembrare naturale proporre per esso composto in nome di *metilguanicile.*

Il metilguanicile è poco solubile in alcool bollente, quasi affatto nel freddo; così pure in etere, benzina, cloroformio; discretamente solubile nell'acqua bollente, poco nella fredda: ha reazione leggermente alcalina. Riscaldato a tiepido calore su lamina di platino si sublima quasi completamente, senza fondere, dando fumi bianchi simili al sale ammonico: innalzando la temperatura fonde dapprima in liquido ambraceo, che poi si fa più scuro e può anche bruciare con fiamma fuliginosa. Riscaldato in tubicino s' imbrunisce verso i 260-270°, mentre anche qui in parte si sublima, e poi fonde nettamente in un liquido bruno ai 292-294°, con completa decomposizione; col raffreddamento il liquido del tubicino dà luogo ad una massa bruna amorfa.

Il metilguanicile si scioglie benissimo a caldo in una soluzione ammoniacale e col raffreddamento ricristallizza in bei cristalli prismatici, costantemente più grandi e più belli di quelli che si ottengono dalla sua soluzione acquosa. Questa costante differenza nella cristallizzazione mi fe' credere in sul principio che si trattasse di un suo sale ammonio; ma dovetti ricredermi per come mi hanno mostrato le seguenti determinazioni:

I. gr. 0,3728 di detta sostanza, secca nel vuoto, bruciati con ossido di rame, mi diedero gr. 0,1955 H_2O e gr. 0,6585 CO_2; e quindi : $H\ \% = 5,82 \qquad C\ \% = 48,17$

II. gr. 0,4403 di sostanza trattati col metodo Kjeldahl mi diedero gr. 0,1734 NH_3 corrispondenti a gr. 0, 1428 N; e quindi :

$$N\ \% = 32,43$$

III. gr. 0,5522 di sostanza, sempre seccata nel vuoto, col metodo Will e Warrentrapp diedero gr. 0,2220 NH_3, corrispondenti a gr. 0,182 N; quindi: $N\ \% = 32,96$

Questi dati mostrano che la sostanza analizzata è sempre il

metilguanicile e non il suo sale ammonico $C_5H_7N_3O . NH_3$, il quale vorrebbe :

$$C\ \%_0 = 42,25 \qquad H\ \%_0 = 7,04 \qquad N\ \%_0 = 39,43$$

Il metilguanicile è anche solubilissimo nelle soluzioni alcooliche di potassa e di soda e dà in questi casi i rispettivi sali potassico e sodico.

Il sale sodico, con l' evaporazione dell' alcool, si presenta in massa bianca, sfogliacea, cosparso di squamettine lucenti.

gr. 0,2188 di sale sodico, calcinati in crogiuolo di platino e quindi trattati con HNO_3 ed H_2SO_4, hanno dato gr. 0,1065 Na_2SO_4

corrispondenti a $Na_2SO_4\ \%_0 = 48,22$
La teoria per $C_5H_6NaN_3O$ vuole: $Na_2SO_4\ \%_0 = 48,29$

Il metilguanicile si discioglie benissimo negli acidi e da queste soluzioni si possono ottenere cristallizzati i rispettivi sali.

Il suo *cloridrato* $C_5H_7N_3O . HCl$ cristallizza, con la evaporazione nel vuoto, in belli e lunghi aghi, bianchi che prendono aspetto arborescente, come il cloruro ammonico.

Dal cloridrato ho preparato il *cloroplatinato :* alla soluzione acquosa del cloridrato (che è quasi insolubile nell' alcool) ho aggiunto una soluzione alcoolica di $PtCl_4$: il liquido è restato limpido, senza manifestazione alcuna di precipitato: evaporo a b. m., e quando si è raggiunta una discreta concentrazione, lascio raffreddare lentamente : così si ottengono dei bellissimi romboedri di color rosso-pallido: qualcuno di questi cristalli ha delle dimensioni da 3 a 4 millimetri. Continuando a concentrare a b. m. fino quasi a secchezza, una parte del cloroplatinato si riduce, ottenendo così sulla capsula uno strato bruno. Il cloroplatinato di metilguanicile è insolubile nella miscela di alcool ed etere e ciò può servire per separarlo dall'eccesso di $PtCl_4$ impiegato.

I. gr. 0,6052 di metilguanicile, disciolti prima nella minor quantità possibile di HCl, e poscia addizionati di $PtCl_4$, vennero trattati come sopra, raccolto il cloroplatinato su filtro, tarato e lavato con alcool ed etere, finchè questi passano incolori, mi hanno dato gr. 1,2543 di cloroplatinato, corrispondenti al 207,25 $\%_0$; mentre la teoria prevede che $C_5H_7N_3O$ deve dare il 264,80 $\%_0$ di cloroplatinato.

Questa rilevantissima differenza è dovuta al fatto suaccennato della parziale riduzione del cloroplatinato.

Che il cloroplatinato in esame abbia la composizione voluta dalla teoria è messo fuor di dubbio dalla seguente determinazione :

II. gr. 0,7728 di detto cloroplatinato (ottenuto scegliendo i più bei cristalli) vennero calcinati e diedero gr. 0,2310 di platino; cioè: Pt $^0/_0$ = 29,89

La teoria per $PtCl_4 . 2(C_5H_7N_3O . HCl)$; vuole : Pt $^0/_0$ = 29,76

Supponendo che la parziale riduzione potesse provenire dal riscaldamento, ne ho preparato dell' altro, evaporando lentamente la soluzione nel vuoto, sopra H_2SO_4; ma anche qui, allorquando la soluzione raggiungeva una certa concentrazione, ho osservato parziale riduzione; infatti :

III. gr. 0, 2792 di metilguanicile, ricristallizzato dalla sua soluzione ammoniacale, trattati con HCl o poi con $PtCl_4$, nel vuoto, e determinando con le dovute precauzioni il cloroplatinato, me ne hanno dato soltanto gr. 0,6474 corrispondente al 231,91 $^0/_0$;

IV. gr. 0,1188 di tale cloroplatinato, calcinati, diedero gr. 0,0358 Pt; cioè : Pt $^0/_0$ = 29,28.

Da queste ultime determinazioni si vede chiaro che nel vuoto si decompone una minor quantità di cloroplatinato; ed inoltre si ha una riconferma che dalla sua soluzione ammoniacale è sempre il metilguanicile a ricristallizzare e non già il suo sale ammonico, il quale darebbe un cloroplatinato $PtCl_4$ $2(C_5H_7N_3O . NH_3 . HCl .)$ che vuole Pt $^0/_0$ = 28,30.

Il *formiato di metilguanicile* $C_5H_7N_3O . CH_2O_2$ si ottiene sciogliendo a b. m. la base nell'acido diluito e concentrando la soluzione : si ottiene così cristallizzato in begli aghetti bianchi, quasi sempre aggruppati a croce: desso è facilmente solubile nell' acqua calda e discretamente anche in alcool caldo.

I. gr. 0,2423 di formiato, bruciati, diedero gr. 0,1295 H_2O e gr. 3755 CO_2 e quindi H $^0/_0$ = 5,94 C $^0/_0$ = 42,26

II. gr. 0,2803 di formiato furono trattati col metodo Kjeldahl; l'NH_3 svoltasi fu fatta assorbire da 10 cmc. sol. N. di HCl e quindi

occorsero per neutralizzare l'acido cmc. 5 sol. N. di NaOH. Si ha quindi NH_3 svolta=gr. 0,085, corrispondente a gr. 0,070 N;

quindi: N % = 24,97

Inoltre aggiungendo allo stesso liquido contenente NaCl e NH_4Cl, del cloruro di platino, con le dovute cautele ne ottenni il cloroplatinato di ammonio, che raccolto, lavato e calcinato, diede gr. 0,4874 Pt, che rapportati alla quantità di sostanza

impiegata dànno N % = 24,72.

Si ha quindi:	C %	H %	N %
Trovato	42,26	5,94	24,84 (media)
Calcolato per $C_5H_7N_3O \cdot CH_2O_2$	42,10	5,26	24,56

Ho disciolto gr. 0,1888 di tale formiato nell'acqua, vi ho aggiunto della fenolftaleina ed ho visto che occorsero cmc. 11 di sol. $\frac{N}{10}$ NaOH per rendere appena sensibile la colorazione rosea del reattivo colorimetrico; il che corrisponde a CH_2O_2 % = 26,80; la teoria vuole CH_2O_2 % = 26,90.

Riscaldando il formiato alla stufa, i suoi cristalli si appannano e vi ha perdita: infatti:

I. gr. 0,1862 di formiato secco nel vuoto, riscaldati a 125° in corrente d'aria calda, dopo un'ora circa avevano perduto gr. 0,0234, cioè il 12,56 %; dopo 2 a 3 ore avevano perduto gr. 0,0462, cioè il 24,82 %;

II. gr. 0,7528 di formiato secco nel vuoto, riscaldati alla stufa a 125°, dopo 4 ore perdettero gr. 0,2046, pari al 27,18 %.

Pare quindi che a 125° il formiato si dissocii in CH_2O_2 e $C_5H_7N_3O$: questa deduzione viene anche confermata dal fatto, che il punto di fusione del formiato, riscaldato a 125°, non è diverso da quello del metilguanicile.

Ritornerò su questo punto.

L'*acetato* di metilguanicile $C_5H_7N_3O \cdot C_2H_4O_2$ si ottiene analogamente al formiato, e si raggruppa sempre in mammelloni apparentemente amorfi, sia che si faccia concentrare la sua soluzione a b. m. sia nel vuoto; all'aria si mantiene umido.

gr. 1,1422 di acetato secco nel vuoto, riscaldati per più ore a 140°, non hanno perduto più di gr. 0,0458. Perdita % = 4,01.

Si vede quindi che nel caso dell' acetato la decomposizione pirogenica deve avverarsi in senso diverso che quello che avviene pel formiato.

Messo in tubicino da saggio, l' acetato a 240° comincia ad ingiallire; a 270° è bruno e quasi completamente decomposto; a 280-285° è fuso completamente e si vedono svolgere nell' interno del tubicino delle bollicine gassose. Anche qui una parte della sostanza sublima.

II. *Trimetilguanicile.* —Ho messo a riscaldare per 2 a 3 ore in tubi chiusi, alla temperatura di 130-140°, parti equimolecolari di metilguanicile e CH_3I, in presenza di un eccesso di alcool metilico. Col raffreddamento si ottiene nel tubo una massa bianca bitorzolata e l'alcool metilico è alquanto colorato in roseo, per la presenza di piccole quantità di iodo libero. Separo per decantazione e sciolgo in acqua bollente l'*iodidrato di trimetilguanicile;* col raffreddamento cristallizza in bellissimi aghi setacei, splendenti, che fondono a 219-220° in liquido bruno.

I. gr. 0,1942 di questo iodidrato hanno dato col metodo di Carius

gr. 0,1625 AgI; quindi $I\ \%= 45,46$

La teoria per $C_5H_5(CH_3)_2N_3O\,.\,HI$; vuole $I\ \% = 45,19$

Questo iodidrato sciolto in acqua calda, dove è solubilissimo, e trattato con soluzione diluita di potassa, col raffreddamento lascia cristallizzare in bellissimi aghetti, che si raggruppano sempre a foggia di piumini, il *trimetilguanicile.*

Raccolto e lavato con acqua fino a completa asportazione dell'alcali, l'ho fatto ricristallizzare dall'alcool bollente, dove il trimetilguanicile si discioglie in molto maggior quantità che il metilguanicile.

Il trimetilderivato fonde a 320° in liquido bruno e comincia ad ingiallirsi per incipiente decomposizione appena ai 300°. Però anche qui la maggior quantità di sostanza si sublima nel tubicino, ed il liquido bruno fuso, col raffreddamento si vede cosparso di cristallini lucenti.

L'analisi mi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,1601 di sostanza, diedero gr. 0,1132 H_2O e gr. 0,3198 CO_2

e quindi: $H\ \% = 7,85$ $C\ \% = 34,37$

II. gr. 0,1904 di sostanza, diedero gr. 0,1308 H_2O e gr. 0,3788 CO_2

e quindi: H % = 7,63 C % = 54,24

III. gr. 0,0840 di sostanza, trattati col metodo Kjeldahl, hanno svolto gr. 0,0285 di NH_3 corrrispondente a 0,0231 N; e quindi

N % = 27, 50.

	C %	H %	N %
trovato 1ª	54,37	7,85	27,50
trovato 2ª	54,24	7,63	—
Calcolato per $C_5H_5(CH_3)_2N_3O$	54,90	7,28	27,45

La costituzione di questo trimetilguanicile sarà certamente rappresentata dalla formola di costituzione seguente:

$$C{=}NH \begin{cases} \diagup N(CH_3) - C(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3) - CO \end{cases} \!\!\!\rangle CH$$

Ho fatto agire sul metilguanicile anche un eccesso di CH_3I nella speranza di ottenere un derivato polimetilico. Vi ho anche fatto agire l'acqua di bromo ottenendo un bromoderivato; ho anche ottenuto dei derivati ossidrilici, ecc. ma di tutto ciò mi occuperò in una seguente memoria.

Termino la presente nota, con le seguenti determinazioni dei pesi molecolari del metil e trimetilguanicile eseguite col metodo Raoult; impiegai un termometro Geissler diviso in 50^{mi} di grado.

I. gr. 0,4355 di metilguanicile furono disciolti in gr. 21,273 di acido acetico glaciale: la soluzione congelò a 16°,23, mentre che l'$C_2H_4O_2$ cristallizzava a 16°,90, abbiamo quindi:

Concentrazione	2,05	
Abbassamento molecolare	32,68	
Peso molecolare	119,3	Teoria $C_5H_7N_3O$. p.m.=125

II. gr. 0,1544 di trimetilguanicile, sciolti in gr. 19,4755 $C_2H_4O_2$ glaciale, hanno fatto congelare la soluzione a 16°,68, quindi:

Concentrazione	0,7927	
Abbassamento molecolare	27,74	
Peso molecolare	141	Teoria per $C_5H_{11}N_3O$ p.m.=153

Come si vede, se i pesi molecolari trovati non sono precisamente quelli voluti dalla teoria, vi si avvicinano di molto; e la maggior differenza nel 2° caso sarà dovuta alla lieve concentrazione della soluzione.

Non ho potuto eseguire altra determinazione per tentare di avere valori più approssimati ai teorici.

Catania. R. Istituto Tecnico.

Nitro-ed ammidoderivati dell'ammide alfa-toluica e loro costituzione;

Nota di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 6 luglio 1890*)

In una mia nota precedente (1) mostrai come per azione dell'acido solforico concentrato sul cianuro di benzile si ottenesse ammide α-toluica il cui rendimento era presso che teorico (2).

(1) Gazz. Chimica. 1890, pag. 172.

(2) In quella circostanza non descrissi minutamente il metodo da me seguito; credo perciò non inutile dare qualche dettaglio da cui molte volte dipende il buon esito di una reazione. Questa si compie assai meglio allorchè si opera su piccole quantità; 20 gr. di cianuro per 30 di acido solforico è la proporzione maggiore che si può impiegare utilmente. Si versa l' acido sul cianuro in una sola volta, ed è interessante che il calore che si svolge dalla reazione non superi i 65° ai 70°, di maniera che allorchè tende ad innalzarsi al disopra di questo limite, è necessario raffreddare ed agitare continuamente. Se non si ha tale avvertenza, si sviluppa qualche volta una sì grande quantità di calore che il liquido entra in ebollizione ed il prodotto finale non è ammide, ma una sostanza nera '

Tal reazione poteva avere un certo interesse se si considera, che per azione dell' acido solforico concentrato sul benzonitrile Pinner e Klein erano giunti anni indietro a risultati tutto affatto differenti; ed a composti di polimerizzazione dello stesso nitrile.

In quella circostanza descrissi qualche nuova sostanza derivante da questa ammide.

Scopo della presente nota è di descrivere alcuni suoi derivati nitrici ed ammidati ancora sconosciuti e stabilire la loro costituzione.

Gettando a poco a poco un peso di ammide ben secca e finalmente polverizzata in un egual peso di acido nitrico ordinario mescolato con il doppio suo peso di acido solforico comune e mantenendo raffreddato il miscuglio per tutto il tempo della reazione, si ottengono due mononitroderivati che appartengono alle serie orto e para.

Ammide paranitro-α-toluica.

$$C^6H^4 \begin{cases} NO^2 & (4 \\ CH^2CONH^2 & (1 \end{cases}$$

Gr. 50 di ammide furono gettati a poco a poco in gr. 50 di acido nitrico ordinario e 100 di acido solforico mantenendo continuamente freddo il miscuglio.

L'ammide si disciolse completamente e ne risultò un liquido leggermente bruno.

Terminata l' aggiunta di ammide lasciai il tutto a sè per circa due ore onde la reazione si compisse interamente.

Trascorso questo tempo versai la miscela nitrica in abbondante acqua da cui si separò una sostanza gialliccia che filtrai e lavai accuratamente fino a che l' acqua filtrata non desse reazione acida.

Seccata che fu, la disciolsi in molto alcool bollente da cui per raffreddamento si depose una massa cristallina leggermente gialla.

dura, solubile nell'acqua. Si lascia il cianuro in contatto coll' acido sino a completo raffreddamento, e sino a che una goccia di miscuglio, gettata nell'acqua, si solidifichi istantaneamente e che non si scorgano nel liquido gocciolette oleose di cianuro. Si versa allora il tutto in molta acqua, si raccoglie e si lava.

La ridisciolsi di nuovo nell' alcool facendo bollire con nero animale. Filtrai e dal liquido si deposero dei minuti aghetti presso che incolori.

Ripetei ancora una terza volta la cristallizzazione ed ottenni dei bei e lunghi aghi incolori, fusibili fra 197-198°.

L'analisi fornì i seguenti risultati che si accordano con quelli calcolati per l'ammide alfa-toluica mononitrata.

gr. 0,3961 fornirono CO^2 gr. 0,7702 e H^2O 0,167.

gr. 0,166 dettero N cc. 22; $P = 754^{mm}$, $T = 15^0$.

Da cui :

	trovato	calcolato
C	53,169	53,333
H	4,544	4,444
N	15,650	15,555

Stabilito così per mezzo dell'analisi che si trattava di un derivato mononitrato rimaneva a trovare qual fosse il posto occupato da NO^2.

Dalla semplice ispezione della formola di costituzione dell' ammide chiaro apparisce che tre possono essere gl' isomeri possibili.

È evidente che trasformando la nitro-ammide nel rispettivo acido nitro-alfa-toluico si avrà un mezzo facilissimo per stabilirne la costituzione essendo noti tutti e tre gli acidi nitro-alfa-toluici.

Gli acidi orto e para furono ottenuti da Radziszewski (1) per nitrazione dell'acido alfa-toluico. Il primo si fonde a 137-138°, cristallizza dall' acqua in aghi, e dall' alcool in tavole monocline. Il secondo si fonde a 151,5-152° e cristallizza in lunghi aghi setacei. L' acido metanitro fu ottenuto da Gabriel e Bergmann (2) per trasformazione del metanitro-cianuro di benzile; cristallizza in sottili aghi fusibili a 117°.

Allo scopo adunque di trasformare la nitro-ammide in uno degli acidi sopra accennati ne feci bollire una certa quantità con acido solforico diluito con tre volumi di acqua. Protrassi l' ebollizione per circa mezz' ora e per raffreddamento ottenni una massa cri-

(1) Ber. III, 648.
id. II, 209.
(2) Ber. XVI, 2064.

stallina bianca. Questa sostanza fu raccolta, lavata e disciolta in nuova acqua calda da cui si deposero dei lunghi aghi dallo splendore setaceo. Si disciolsero nell' acqua che assunse una reazione nettamente acida. Il loro punto di fusione è a 150-151° e coincide perfettamente con quello dell'acido para-nitro-alfa-toluico.

Da ciò si può concludere che la nitro-ammide da me ottenuta contiene il gruppo nitrico in posizione para essendo che la sua trasformazione in acido è semplicissima come apparisce dai seguenti schemi:

$$\underset{NO^2}{\overset{CH^2CONH^2}{C^6H^4}} + H^2O = \underset{NO^2}{\overset{CH^2COOH}{C^6H^4}} + NH^3$$

L'ammide para-nitro-alfa-toluica è poco solubile nell'alcool freddo; molto solubile nel bollente.

Pochissimo in acqua fredda, assai nella calda.

Cristallizza da ambedue questi solventi in fini e lunghi cristalli bianchi, splendenti, che nel campo microscopico appariscono sotto forma di lunghi rettangoli. È pochissimo solubile nell'etere e benzina, assai nell'etere acetico. Fonde tra 197-198°.

Ammide meta-nitro-alfa-toluica

$$C^6H^4 \begin{cases} NO^2 & (3 \\ CH^2CONH^2 & (1 \end{cases}$$

Per la lenta evaporazione a temperatura ordinaria dell'acqua, da cui fu separato il precipitato che fornì la para-nitro-ammide, si depositarono dei cristalli giallastri.

Questi furon separati, asciugati fra carta bibula e siccome racchiudevano sempre delle traccie di acido, disciolti in acqua fredda.

Onde impedire la trasformazione in acido, la soluzione fu lasciata evaporare lentamente. Ottenni dei piccoli cristalli fusiformi, che al microscopio apparvero costituiti da piramidi esagonali, fusibili tra 109-110°.

L'analisi fornì le cifre seguenti:

Sostanza gr. 0,275; CO^2 0,540; H^2O 0,1099;
Sostanza gr. 0,236; N. cc. 31,5; P. = 762^{mm}, T. = 20°.

	trovato	calcolato per $C^6H^4<^{NO^2}_{CH^2CONH^2}$
C	53,490 %	53,333 %
H	4,436 „	4,444 „
N	15,635 „	15,555 „

Tali cifre si accordano per un derivato mononitrico, isomero per conseguenza al precedente. Le sue proprietà, oltre la differente cristallizzazione e il differente punto di fusione, si discostano assai dal derivato para.

Infatti il nuovo nitroderivato è assai solubile nell'acqua fredda e molto nella calda; solubilissimo nell'alcool freddo, assai nella benzina.

Questo secondo derivato nitrico va riguardato come meta-nitroammide alfa-toluica, poichè bollito con soluzione di idrato di sodio, sviluppando ammoniaca si trasforma nel sale di sodio dell' acido meta-nitro-alfa-toluico. Dalla soluzione di questo sale infatti ho separato una sostanza le cui proprietà coincidono esattamente con quelle dell'acido metanitro-alfa-toluico di Gabriel.

Da quanto ho esposto si può dunque concludere che per azione dell'acido nitrico sull'ammide α-toluica si formano due nitroderivati, il meta ed il para; e che quest' ultimo si forma in quantità di molto superiore all'altro.

Ammide p-ammido-α-toluica.

$$C^6H^4<^{NH^2 \quad (4}_{CH^2CONH^2 \quad (1}$$

Ho ottenuta facilmente questa sostanza riducendo la para-nitroammide per mezzo del solfuro di ammonio.

La riduzione in soluzione alcoolica, come generalmente si pratica, non ha dato buoni risultati; in quanto che oltre al non esser mai la riduzione completa, si ottenevano varie altre sostanze che inquinavano il prodotto e lo rendevano di difficile separazione.

Al contrario la reazione procede benissimo se si impiega una

soluzione acquosa di solfuro di ammonio. Feci bollire per lungo tempo la nitro-ammide con solfuro in soluzione acquosa, sino a che la riduzione non fu completa, il che era facilmente indicato quando non si precipitava più del solfo libero. Filtrai ed evaporai; per raffreddamento ottenni una massa cristallina di un color giallo-oscuro. Compressi fra carta bibula, disciolsi in alcool e feci bollire con nero animale. Presso che tutta la sostanza colorante fu trattenuta dal carbone ed il liquido ancor leggermente giallognolo dette dei cristalli che furono perfettamente purificati con ulteriori cristallizzazioni.

L'analisi fornì i risultati seguenti:

Sostanza gr. 0,401; CO^2 0,943; H^2O 0,242.

	trovato	calcolato per $C^6H^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH^2}{\diagdown CH^2CONH^2}$
C	64,134 %	64,000 %
H	6,703 „	6,666 „

La sostanza era dunque ammide p-ammido-alfa-toluica, che si presenta cristallizzata in pagliette lucenti, fusibili a 153-154°. È assai solubile nell' alcool freddo, e nell' acqua calda, poco nella benzina.

Ammide p-acetil-ammido-α-toluica.

$$C^6H^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH-CO-CH^3 \quad (4}{\diagdown CH^2-CONH^2 \quad (1}$$

Preparai questa sostanza con l' intenzione di arrivare all' acido para-acetil-ammido-α-toluico non ancor preparato. I risultati non hanno corrisposto; perciò mi limito ad esporre la preparazione e la descrizione di quest'ammide ammido-sostituita.

Ho ottenuto questa sostanza per azione dell'acetammide sull'ammide p-ammido-α-toluica.

Pensai che in tal maniera avrei ottenuto un buon risultato come l'ottenne il prof. G. Pellizzari (1) nella preparazione degli acidi formammido ed acetil-ammido-meta-benzoici per azione dell'acido m-ammidobenzoico sulla formammide ed acetammide.

(1) Gazz. Chimica. 15, 556.

A tal uopo scaldai pesi equimolecolari di ammide p-ammido-α-toluica e acetammide ad una temperatura di 160–170°. Durante il riscaldamento si sviluppa abbondantemente ammoniaca. Continuai a riscaldare sino a che cessò lo sviluppo del gas.

La massa raffreddata appariva grigio-scura ed era solubile in alcool. Decolorai la soluzione con nero animale ed ottenni una polvere bianca, amorfa leggermente solubile in acqua bollente, fusibile a 235°.

gr. 0,3045 fornirono CO^2 0,701; H^2O 0,175.

	trovato	calcolato per $C^6H^4\langle^{NH-CO-CH^3}_{CH^2-CONH^2}$
C	62,725 %	62,500 %
H	6,385 „	6,250 „

Si era adunque formato l'acetilderivato dell'ammide p-ammido-α-toluica secondo la seguente equazione:

$$C^6H^4\begin{cases} NH^2 \\ CH^2\text{-}CONH^2 \end{cases} + H^2N\text{-}OC\text{-}CH^3 = C^6H^4\begin{cases} NH.OC.CH^3 \\ CH^2\text{-}CO.NH^2 \end{cases} + NH^3$$

Che la reazione avvenga in tal guisa lo si può ritenere per certo essendo analoga a quella sopra accennata fra l'acetammide e l'acido meta-ammido-benzoico.

Una conferma però assoluta se ne ha, allorchè si consideri la reazione che interviene fra questo derivato acetilico e l'acido solforico allungato.

Se in un palloncino con apparecchio a ricadere si fanno bollire per alquanto tempo, al termine della reazione si avverte un intenso odore di acido acetico e dalla soluzione si deposita una sostanza che cristallizza in belle tavole esagonali.

Contiene oltre l'azoto anche il solfo.

Dopo varie analisi e tentativi potei assicurarmi che il solfo vi era combinato sotto forma di acido solforico e che la sostanza in discorso era del solfato dell'acido para-ammido-α-toluico. Tale sostanza non può essersi formata che per lo sdoppiamento dell'ammide p-acetil-ammido-α-toluica, nel mentre che subiva la trasformazione in acido.

Possiamo indicare la reazione intervenuta in tal guisa supponendo anche che avvenga in due fasi:

$$C^6H^4\begin{cases}NH\text{-}O\text{-}C\text{-}CH^3\\CH^2\text{-}CONH^2\end{cases} + H^2O = C^6H^4\begin{cases}NHOC\text{-}CH^3\\CH^2\text{-}COOH\end{cases} + NH^3$$

L'acido acetil-ammido-α-toluico si decomporrebbe alla sua volta sotto l'azione dell'acido solforico ed acqua.

$$C^6H^4\begin{cases}NH\text{-}OC\text{-}CH^3\\CH^2\text{-}COOH\end{cases} + H^2O = CH^3\text{-}COOH + C^6H^4\begin{cases}NH^2\\CH^2\text{-}COOH\end{cases}$$

L'acido ammido-alfa-toluico risultante si combina poi con l'acido solforico.

Queste trasformazioni provano chiaramente, mi sembra, che per azione dell'acetammide sull'ammide p-ammido-alfa-toluica si forma il suo derivato acetilico per sostituzione dell' idrogeno del gruppo NH^2 entrato nel nucleo.

Che l'acido p-acetil-ammido-α-toluico, che si dovrebbe formare non sia stabile in presenza dell' acido solforico, lo si comprende poichè tal maniera di comportarsi è propria degli acidi ammido-sostituiti che facilmente si sdoppiano per l' azione degli acidi o degli alcali.

I derivati dunque descritti in questa nota sono:

1° Ammide p-nitro α-toluica;
2° " m- " "
3° Ammide p-ammido-α-toluica;
4° Ammide p-acetil-ammido-α-toluica.

Pavia. Istituto di Chimica generale.

Del solfuro aurico Au^2S^3;

Nota di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(Giunta l'11 luglio 1890).

Le combinazioni solforate dell'oro, fino ad ora conosciuti, sono:

1° *Solfuro auroso* Au^2S, ottenuto da Kruss e Hoffmann (1) saturando con idrogeno solforato una soluzione acquosa di cianuro auroso-potassico e scaldando all'ebollizione;

2° *Bisolfuro d'oro* Au^2S^2 *o solfuro auroso-aurico* (Au^4S^4) che si forma per azione d'idrogeno solforato alla temperatura ordinaria sopra una soluzione diluita di cloruro aurico.

Relativamente a questo composto, in una nota precedente, abbiamo passate in rassegna (2) le opinioni enunciate da vari autori confermando quanto ammise Levol, e cioè che nelle dette condizioni si forma realmente un prodotto solforato di composizione costante e rispondente alla formula Au^2S^2 (o Au^4S^4), dimostrammo altresì come la sua formazione sia legata alla temperatura alla quale avviene la reazione e, per le ricerche ivi riferite, concludemmo che da una soluzione diluita di cloruro aurico (1 a 3 per mille), per azione d'idrogeno solforato si ottiene il solfuro auroso-aurico purchè però, la temperatura non raggiunga i 35-40°. Per temperature inferiori ai 40° la reazione si effettua secondo l'equazione già data da Levol:

$$8AuCh^3 + 9H^2S + 4H^2O = 4Au^2S^2 + 24HCh + H^2SO^4;$$

a temperature di poco superiori ai 40°, si comincia ad ottenere precipitato insieme al solfuro anche dell'oro metallico, e in proporzione sempre crescente col crescere della temperatura, finchè a 90°, si ottiene precipitato puro oro metallico secondo l'equazione:

$$8AuCh^3 + 3H^2S + 12H^2O = 8Au + 24HCh + 3H^2SO^4$$

Oltre a questi due solfuri, l'auroso e l'auroso-aurico, la teoria

(1) Berichte d. Deut. Chem. Gesellschaft. 20, 1887, pag. 2369.
(2) Gazzetta Chimica XIX, 1889, 545.

prevede un altro solfuro corrispondente al tricloruro d'oro, il trisolfuro o solfuro aurico Au^2S^3, ma fino ad ora non era stato possibile ottenerlo. Annunciatane l' esistenza da Berzelius che assegnò tal composizione al prodotto ottenuto fondendo oro con eccesso di pentasolfuro potassico, fu poi negata da Levol, Schrötter e Prirrotznik, e da ultimo da Kruss e Hoffmann i quali riconobbero che un tal prodotto non era che una mescolanza di solfuro auroso-aurico e solfo in proporzione variabile.

Kruss e Hoffmann inoltre tentarono vari processi per l' ottenimento di questo solfuro ma inutilmente, sicchè furon tratti a concludere (1):

" Dalle ricerche qualitative e quantitative riferite risulta che il
" solfuro d'oro di Berzelius non si deve considerare come un tri-
" solfuro, ma sibbene come una mescolanza di solfuro auroso-au-
" rico e solfo. Un solfuro Au^2S^3 è fino ad ora sconosciuto.

" .... Il fatto che un tal solfuro non si è peranco potuto otte-
" nere in nessun modo, sta a dimostrare o la facile riducibilità
" delle combinazioni auriche a mezzo dell' idrogeno solforato e la
" debole tendenza dell'oro a combinarsi con lo solfo. „

Noi abbiamo ripreso lo studio di tale questione e siamo giunti ad ottenere il trisolfuro aurico Au^2S^3, di composizione definita, e questo studio è appunto l'oggetto della presente comunicazione.

Dalle conclusioni cui giungemmo al seguito delle ricerche esposte nella precedente nota, potevasi dedurre che, siccome la temperatura cui si effettua la reazione dell'idrogeno solforato sul cloruro aurico ha influenza grande sulla formazione del solfuro auroso-aurico, forse, operando ad una bassa temperatura, sarebbe stato possibile realizzare le condizioni più opportune pel conseguimento del trisolfuro d'oro.

Facemmo agire quindi l' idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro aurico alla temperatura di 0^0, ma anche in questo caso, ottenemmo un composto corrispondente con tutta esattezza al solfuro auroso-aurico. Tentammo altresì di operare a temperature ancora più basse cambiando il solvente, ma disciogliendo il cloruro aurico in alcole assoluto avemmo, per azione d'idrogeno solforato,

(1) Berichte d. Deut. Chem. Gesellschaft. XX, 1887, pag. 2704.

separazione di solfo e deposizione di oro metallico; sciogliendolo in glicerina era il solvente da solo che riduceva il cloruro aurico ad oro metallico.

Costatato così che per via umida non era possibile ottenere tal solfuro, risolvemmo di fare agire il solfuro idrico sul cloruro aurico ben secco, nella speranza di conseguire l'intento essendo possibile in tal modo l'operare a più basse temperature.

Ci si presentò subito la difficoltà di ottenere del cloruro aurico perfettamente secco e scevro sia di cloruro auroso sia di oro metallico, ma a questa ovviammo facilmente adoperando, invece, del cloruro aurico-potassico che ottenemmo puro facendolo cristallizzare più volte dalla sua soluzione acquosa, e perfettamente secco mantenendolo per più giorni nel vuoto sulla potassa caustica e scaldandolo poscia a 91° in corrente d'aria fino a peso costante. Il doppio cloruro così ottenuto fu raccolto in tubo ad U a robinetto e, raffreddato a—10° con ghiaccio e sale; vi facemmo passare per più ore una rapida corrente d' idrogeno solforato, pur esso ben secco e raffreddato, fino a che non fosse cessato completamente lo sviluppo di acido cloridrico. Raccolta la massa bruna formatasi, per toglierne ora il cloruro potassico ne trattammo porzione con acqua a 0°, ma non appena questa vi venne in contatto, avvertimmo uno sviluppo d'idrogeno solforato, il liquido si fece lattescente per solfo postosi in libertà, e si depose dell'oro metallico, filtrato dipoi il liquido, vi constatammo la presenza di acido solforico. Queste prove manifeste della scomposizione subìta da un tal prodotto per azione di acqua ci fecero subìto accorti come avessimo a fare con un composto ben diverso e dal solfuro auroso e dal solfuro auroso-aurico che si formano appunto in seno all'acqua, e volendo conoscerne almeno approssimativamente la composizione, ne analizzammo mo altra porzione co' metodi descritti nella precedente memoria e si ebbe come risultato di due determinazioni:

I.	oro	gr. 0,1955	II.	oro	gr. 0,1612
	solfo	gr. 0,0478		solfo	gr. 0,0392

dai quali numeri, calcolatone il rapporto riferendolo a 100 parti in peso del prodotto solforato, abbiamo:

	trovato I.	II.	Composizione cent.e di Au^2S^3 (Au = 196,2)
solfo	19,65 %	19,62 %	19,66
oro	80,35 „	80,38 „	80,34

Dai quali numeri si rileva come la composizione centesimale del prodotto così ottenuto corrisponda esattamente con quella del trisolfuro Au^2S^3; ma a noi premeva di ottenerlo puro e scevro di cloruro alcalino per poter decidere, con ricerche più precise, se fosse realmente solfuro aurico o non piuttosto una mescolanza di solfuro auroso-aurico e solfo ($Au^2S^2 + S$), e per poterne riconoscere i caratteri e le proprietà.

Poichè un tal prodotto subisce alterazione così profonda per azione di acqua, provammo a trattarne un' ultima porzione rimastaci, con alcole assoluto e constatammo che esso non vi aveva azione alcuna; bastava allora al nostro intento, l' operare con un doppio sale di oro e di un metallo il cui cloruro fosse solubile nell' alcole, e sciegliemmo a tal uopo il cloruro aurico-litico.

Il *cloruro aurico-litico* fu già preparato da Johnston (1) il quale lo descrive come un sale cristallizzato, giallo, e deliquescentissimo. Noi lo preparammo sciogliendo in acqua quantità di cloruro aurico e di cloruro litico proporzionali ai relativi pesi molecolari e facendo cristallizzare. I cristalli separati il più possibile dall'acqua madre furono posti a seccare nel vuoto sopra potassa caustica. Così ottenuto si presenta sotto forma di masse cristalline di un bel colore giallo-ranciato. Scaldato a 70° in corrente d' aria non soffre perdita di peso alcuna, a 90° perde acqua senza scomporsi; scaldato invece direttamente a 100-105°, perde acqua ma nello stesso tempo divien verdastro, svolge acido cloridrico e si riduce in parte ad oro metallico. È deliquescentissimo e assorbe acqua con avidità, è perciò difficile il conservarlo a lungo perfettamente secco. Determinatane la composizione centesimale in confronto a quella calcolata per la formula $AuCh^3$, $LiCh + 2aq$; si ebbe:

(1) Jahresbericht. 1832. XI, 189.

	trovato		calcolato
Cloruro aurico	78,86		79,40
„ litico	11,31	(per differenza)	11,17
Acqua	9,83		9,43
	100.—		100.—

Fu su questo cloruro aurico-litico cristallizzato con acqua di cristallizzazione, ma perfettamente asciutto, che facemmo agire l'idrogeno solforato alla temperatura di —10°, come fu detto pel cloruro aurico-potassico. La massa bruna ottenuta fu lisciviata con alcole assoluto fino ad asportarne completamente il cloruro litico, di poi fu trattata con solfuro di carbonio il quale constatammo non avere sciolto traccia di solfo, di nuovo con alcole ed etere e da ultimo seccata scaldandola a 70° in corrente d'azoto fino a peso costante.

Il prodotto così ottenuto fu trattato con acqua regia in tubi chiusi a 140°, e coi metodi descritti nella precedente memoria più volte citata, determinatone l'oro o lo solfo.

Ecco i risultati di tre esperienze diverse:

1ª Sostanza presa gr. 0,371;

trovato		calcolato	
oro	solfo	oro	solfo
0,2978	0,0732	0,298	0,0729

2ª sostanza presa gr. 0,180;

0,1445	0,0354	0,1446	0,0353

3ª Sostanza presa gr. 0,358

0,2879	0,0699	0,2876	0,0703

e per cento (media):

trovato	oro	80,31	calcolato	oro	80,34
„	solfo	19,68	„	solfo	19,66

Dai quali dati resulta che il composto da noi ottenuto nelle suesposte condizioni è realmente il *solfuro aurico* Au^2S^3.

A tal punto abbiamo creduto utile il provare, se, operando nel modo superiormente descritto, ma alla temperatura ordinaria, po-

tevamo ottenere lo stesso prodotto. Ripetemmo perciò l'esperimento con cloruro aurico-litico cristallizzato facendovi agire l' idrogeno solforato alla temperatura del laboratorio (16-19°). In queste condizioni ottenemmo una massa giallastra-scura con abbondanti particelle di oro metallico; lisciviata con alcole, questo divenne lattescente per solfo libero. Filtratolo ed evaporatolo trovammo nel residuo acido solforico in quantità. Questo resultato potrebbe ripetere la sua causa dalla sola temperatura relativamente troppo elevata, ma ponendo mente all'acido solforico formatosi in quantità abbondante, pensammo che oltre la temperatura fosse la presenza dell'acqua a costituire il maggior ostacolo alla completa solforazione dell'oro, per la forte tendenza che ha, in queste condizioni a reagire coll'idrogeno solforato per formare acido solforico. Risolvemmo quindi di ripetere l' esperienza, ma privando prima il cloruro aurico-litico della sua acqua di cristallizzazione, ciò che si ottiene facilmente scaldando a 90° in corrente d' aria fino a peso costante. Col cloruro aurico-litico anidro, per azione d' idrogeno solforato alla temperatura ordinaria, potemmo ottenere un prodotto corrispondente esattamente al trisolfuro d'oro dapprima ottenuto a—10°. Infatti un tal prodotto dopo lisciviatolo con alcole assoluto, non cedè traccia di solfo al solfuro di carbonio e, analizzatolo, ci diede :

Sostanza presa gr. 0,115.

	trovato	calcolato
oro	0,0915	0,092
solfo	0,0226	0,023

Dalle esperienze qui riferite risulta dunque provato che il solfuro aurico Au^2S^3 esiste realmente e si può ottenere per azione di idrogeno solforato sul cloruro aurico-litico anidro e perfettamnte secco, anche alla temperatura ordinaria.

Il solfuro aurico, Au^2S^3, da noi preparato si presenta sotto forma di una polvere amorfa, nera, di aspetto grafitico. Scaldato si scompone totalmente in oro e solfo alla temperatura di 200-205°.

Delle sue proprietà e del suo modo di comportarsi co' principali reagenti faremo oggetto di ulteriore studio.

Dal Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Pisa.

Alcune notizie sul comportamento del cumarone;

per D. BIZZARRI.

(*Giunta il 13 luglio 1890*).

Fin dal 1883 Fittig od Ebert (1) trasformarono l'acido cumarilico di Perkin in un derivato, che ha oggi grande importanza. Infatti la sua costituzione, appoggiata anche dalla sintesi di Rossing e da quelle di Hantzsch pel suo omologo, ha lo stesso rapporto con l'indolo, come il furfurano col pirrolo e l'ossido difenilenico col carbazolo. In questo stesso anno (2) Kraemer e Spilker lo hanno trovato nelle porzioni degli olii del catrame di carbon fossile bollenti tra + 168° e + 175°, e in questa occasione i detti autori ne hanno posto in rilievo proprietà e reazioni che possono illustrare la origine di alcuni prodotti della distillazione secca del carbon fossile.

Lavorando sul cumarone prima della pubblicazione di detta memoria, mi ero convinto della straordinaria resistenza di questo corpo all'azione del calore e a quella di alcuni reattivi. Alle importanti nozioni comunicate dai succitati autori, posso aggiungere alcuni fatti che ho verificato.

Otteneva il cumarone seguendo le prescrizioni di Fittig ed Ebert; per 50 gr. di cumarina ricavai gr. 38,5 di acido cumarilico puro, che per distillazione secca con calce mi forniva un liquido giallo, dal quale, dopo asciugamento con cloruro di calcio e rettificazione, ottenni gr. 16,2 di cumarone puro, incoloro, bollente a + 169° circa. L'acido cumarilico preparato in questa circostanza non era accompagnato da un olio di odore naftalico, come ha trovato Perkin, partendo dalla monobromocumarina.

Il cumarone non solo è indifferente all'azione della ammoniaca acquosa (Kraemer e Spilker) ma eziandio a quelle della ammoniaca alcoolica, tanto lasciando la miscela in tubi chiusi e per molto tempo a temperatura e pressione ordinaria, quanto anche scaldando a + 140° per cinque a sei ore.

(1) Ricerche sopra gli acidi non saturi, VI p. Annalen CCXVI, 169.

(2) Berichte. XXIII, 78 e 84.

Scaldando una mescolanza intima di acido cumarilico ben secco, cloruro di ammonio e calce caustica in tubo di vetro infusibile, posto su fornello a gas, e spingendo la temperatura al rosso si ottiene sviluppo di gas ammonico, di vapori di cloruro di ammonio e di cumarone che traversa inalterato la calce a quella elevata temperatura, nè reagisce con cloruro di ammonio o coi prodotti di sua dissociazione.

Sebbene resista anche all'azione del cloruro di zinco ammoniacale, è probabile che, operando con l'ingegnoso metodo di Canzoneri e Oliveri (1) per la trasformazione del furfurano iu pirrolo, dall'acido cumarilico e cloruro di zinco ammoniacale in presenza di calce si ottenga, in quelle condizioni speciali, l'indolo.

È nota la facilità con la quale, in condizioni sperimentalmente semplici, l'ammoniaca si addiziona a corpi contenenti atomi di carbonio con legami doppii (cloruro di vinile, acido crotonico, acidi fumarico e maleico etc.), e all'ossigeno degli acidi glicidici. Questa refrettarietà del cumarone conferma la diversa attitudine che assumono questi atomi, quando concorrono alla formazione di un nucleo aromatico o emiaromatico.

Lo stesso resultato negativo ottenni sostituendo l'anilina alla ammoniaca. Scaldando per quaranta ore a + 230-250° proporzioni equimolecolari di anilina e cumarone, il liquido si imbrunì leggermente, ma molto meno di quello che non faccia la sola anilina soprariscaldata nelle stesse condizioni. Il liquido consta di anilina e cumarone inalterati.

Neppure l'acido solforico concentrato, che ha una immediata azione polimerizzante sul cumarone, determina una condensazione delle due materie. Versando a goccie detto acido nel miscuglio dei due liquidi, esso si combina dapprima alla base, e, compiuta la saturazione, agisce poi sul cumarone producendo la caratteristica resina rossa.

Invece un'azione profonda e complessa si manifesta tra i due corpi in presenza di cloruro di zinco fuso.

Gr. 12 di cumarone furono mescolati con gr. 10 di anilina e gr. 16 di cloruro di zinco fuso di recente, introdotti in tubo di vetro resistente, e scaldati a + 220° per quattro ore. Dopo raf-

(1) Trasformazione del furfurano in pirrolo. Gazz. Chim. It. XVI, 487.

freddamento, la materia bruna fu distillata col vapore acqueo. Passò una certa qnantità di anilina, accompagnata da prodotti pirogenati che rimanevano nella stortina, dove operava la distillazione dell'olio separato dall'acqua: però in questi liquidi non rinvenni presenza di Pr-1-fenilindolo.

Il residuo della distillazione, asciugato a b. m. fu sciolto in alcool caldo, e affusa la soluzione in idrato ammonico concentrato; la massa precipitata fu raccolta su filtro, lavata completamente, ed asciugata. Era una massa bruna pulverulenta, di circa 14 gr. di peso.

Trattata col benzolo bollente, si ebbero per raffreddamento laminette cristalline bianco-giallastre: per distillazione del benzolo si ricavò altra porzione di materia, e un abbondante residuo resinoso, solubile in solfuro di carbonio e cloroformio, ed avente l'apparenza di vernice semitrasparente giallo-rossa (paracumarone di Kr. e S. ?)

La porzione insolubile nel benzolo costituisce una resina bruna, solubile quasi completamente in alcool, riprecipitabile mediante l'azione dell'acqua in fiocchi, che nella dissociazione si fanno bruni e cornei. Si scioglie in acido solforico con colorazione rosso-cupa, e riprecipita con acqua. Si scioglie in acido acetico, non in cloridrico. Da essa non potei ricavare prodotti ben definiti.

La materia cristallizzata dal benzolo è in laminette bianco-giallastre, solubili in alcool ed in etere, decomponibili pel calore. La soluzione alcoolica non dava reazione indolica con scheggio di pino bagnate di acido cloridrico: precipitava in giallo con acido picrico, e con acido cloridrico concentrato produsse fiocchi bianchi che all'aria divenivano a poco per volta brunastri.

Questo precipitato raccolto su filtrino, fu lavato sino ad eliminazione di acido cloridrico, poi asciugato sull'acido solforico.

gr. 0,0715 di sostanza fornirono gr. 0,046 di AgCl, pari a gr. 0,0113 di Cl.

Per la formola $C_{14}H_9 . NH_2 . HCl$ di un cloridrato di *ammidofenantrene* si ha:

Cl. trovato %	Cl. calcolato
15,80	15,46

Una porzione di materia fu sciolta in acido solforico concen-

trato, e nella soluzione fu fatto passare una corrente di vapori nitrosi (ottenuti dall'azione di HNO_3 d = 1,3 sopra As_2O_3), mantenendo il liquido ben raffreddato: si produsse una massa cristallina, che non separai, ma, fugato l'eccesso di gas nitroso con una corrente di aria, versai il liquido a poco per volta nell'alcool assoluto bollente: si produsse effervescenza e sviluppo di aldeide acetica, riconoscibile all' odore. Affusi il liquido in molta acqua, che estrassi poi con benzolo: per distillazione del benzolo separato dal liquido acquoso ottenni per residuo una piccolissima quantità di olio giallastro che si concretò, asciugato sull'acido solforico, in massa cristallina dell'odore e dell'aspetto del fenantrene. Non potendola purificare per il punto di fusione, la trasformai col miscuglio cromico in fenantrenchinone, riconoscibile al colore ed alla reazione di Laubenheimer.

Anche la materia cristallina ottenuta dal benzolo si convertì col misto ossidante in pagliette rosse, probabilmente di ammidofenantrenchinone.

Non potei proseguire le indagini su quel corpo, causa la scarsità di esso: mi fu quindi impossibile identificare a quale dei tre ammidofenantreni di Schmidt (1) si potesse rannodare quella materia, o sivvero costituisse un quarto isomero previsto dalla teoria. Del resto anche con un materiale più abbondante sarebbe difficile fare questa distinzione, a causa degli scarsissimi dati che Schmidt comunica sui derivati dei tre mononitrofenantreni.

Tuttavia risulta che il cumarone, nelle descritte condizioni, produce in prevalenza dei prodotti resinosi dovuti probabilmente a condensazioni effettuate dal disidratante, ma, quantunque in debole quantità, però in modo affatto normale (2) genera ammidofenantrene, giusta l'equazione:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ O \end{matrix}\right\rangle CH + C_6H_5 . NH_2 = H_2O + \begin{matrix} & C_6H_4-CH \\ & | \quad\quad \| \\ NH_2- & C_6H_3-CH \end{matrix}$$

Rammento per ultimo che sono state negative le ricerche, ese-

(1) Sopra i nitrofenantreni e derivati. Berichte XII, 1153.

(2) Vedi Canzoneri e Oliveri. Loco cit., pag. 492. — H. Schiff. Gazz. Chim. XVII. 344, per l'ossigeno furanico. — Kraemer e Spilker. Loco cit., pag. 85, 86. per l'ossigeno cumaronico.

guite sui prodotti solidi della reazione, del Pr-2-fenilindolo: supposto che si fosso eventualmente prodotto per trasposizione molecolare provocata dal cloruro di zinco, sul Pr-1-fenilindolo, in maniera consimile a quella che ha osservato Fischer a riguardo del Pr-3-fenilindolo.

Torino. R. Istituto Tecnico 1890.

Analisi chimica dell'aereolite caduto a Collescipoli presso Terni il 3 Febbraio 1890;

Nota di G. TROTTARELLI.

(*Giunta il 16 giugno 1890*).

Alle ore 1 $^1/_2$ pom. del giorno 3 Febbraio 1890, una massa infuocata, con un lungo strascico luminoso, descrivente una trajettoria nel cielo e moventesi nella direzione sud-nord, si precipitava con forte esplosione nel possesso di Tacito Sconocchia presso Collescipoli, e per mezzo metro circa si sprofondava in un terreno compatto, argilloso-calcare-siliceo, ricco di ferro e di sostanze organiche, che nella località è conosciuto col nome volgare di *porcino*.

La pietra estratta dal terreno pochi minuti dopo la sua caduta, ed ancora caldissima alla superficie, venne rotta nelle parti più angolose dai curiosi accorsi sulla località.

Si dice che l'aereolite avesse la forma di una testuggine, ed il peso di circa chili 4 $^1/_2$.

La superficie o crosta, vetrificata, inegualmente sottile, di colore oscuro, senza splendore, è cosparsa di qualche particella lucente, presenta venature divergenti. Nè mancano in detta superficie gli alveoli rotondi o piezogliti.

Nella parte interna, costituita da materiale solidamente aggregato, di colore grigio-cenere, e di struttura globulare o condritica, sono sparse numerose e piccolissime particelle luccicanti di ferro, di ferro nichelifero e di ferro magnetico, non che globetti neri di ferro cromato e di solfuro di ferro o pirrotite.

La massa litoidea compatta e durissima esposta a lungo all'aria si coprì qua e là di aureole di ruggine di color rosso-mattone.

Allorchè l'aereolite si polverizzò, svolse odore identico a quello della polvere pirica in combustione.

Il tenue polviscolo avuto porfirizzando la massa, si vide cedere particelle sottilissime alla calamita.

Aveva la polvere la densità di 5,313 ; mentre la densità del meteorite in massa fu trovata di 3,71.

Una porzione pesata della polvere formò con l' acqua in cui si mise a macerare, una poltiglia di color cinereo svolgente odore leggero di bitume. Filtrato il liquido acquoso, evaporato e disseccato a 100° il residuo della evaporazione, si venne a conoscere che la parte solubile nell'acqua, nella quale si riscontrarono i corpi potassio, sodio, magnesio, acido solforico e cloro, ammontava a gr. 0,129 per 100 di aereolito.

La sostanza stata già a contatto con l' acqua si trattò a caldo prima con acido cloridrico diluito e poi con acido cloridrico concentrato. L'acido cloridrico determinò una effervescenza per svolgimento di acido solfoidrico. Non potetti constatare, stante la poca quantità di sostanza che avevo a mia disposizione, se unitamente all'acido solfidrico svolgevasi anche l'anidride carbonica.

L'acido cloridrico asportò dalla polvere una quantità di sostanza eguale al 33,858 per cento. La soluzione cloroidrica aveva il colore delle soluzioni dei sali di nichel.

Per differenza si stabilì essere 66,013 per 100 la parte insolubile nell'acqua e nell'acido cloroidrico.

Nelle parti 33,858 di sostanza sciolta dall' acido cloroidrico si trovarono gr. 0,297 di silice.

La materia rimasta insolubile nell' acido cloridrico concentrato, venne disgregata con 4 volte il suo peso di un miscuglio di carbonato di potassio e carbonato di sodio. Dopo il trattamento della parte fusa con acido cloroidrico ed acqua, rimase una piccola porzione insolubile che non potè disgregarsi nè col miscuglio di carbonato di sodio e nitrato di potassio, nè col bisolfato di potassio, ma che però si rese solubile adoperando l'acqua regia.

Il prodotto della disgregazione, portato a secco, riscaldato a temperatura superiore a 100 gradi e ripreso con acido cloroidrico ed acqua, diede una dissoluzione avente il colore delle soluzioni dei

cromati, ed un residuo di silice che si trovò ammontare a gr. 30,76 per 100 gr. di sostanza originaria.

Tantochè la silice complessiva esistente nel frammento di aereolito preso in esame ammonta al 31,057 per 100.

Le dissoluzioni cloroidriche aventi una il colore delle soluzioni dei sali di nichel e l'altra il colore delle soluzioni dei cromati, si riunirono per avere risultati più esatti delle quantità degli elementi esistenti in soluzione, quantità che si trovarono essere le seguenti per 100 parti di sostanza.

Palladio	Grammi	0,7745
Manganese	»	1,0060
Ferro	»	40,9832
Cromo	»	0,5616
Nichel	»	1,5440
Cobalto	»	Tracce
Piombo	»	»
Antimonio	»	»
Stagno	»	»
Calce	»	0,1169
Allumina	»	0,9304
Magnesia	»	0,0186

Si dosò il palladio allo stato metallico, dopo averlo trasformato in ioduro con l'acido iodoidrico. Non taccio come la ricerca di un tale elemento, per la poca quantità di sostanza che avevo a disposizione, mi costasse qualche fatica. Trovasi il palladio nel meteorolito allegato al ferro o al nichel, oppure trovasi combinato allo zolfo?

Per dosare gli alcali si disgregò un peso noto di polvere con ossido di bario. L'ossido di sodio si trovò ammontare a parti 10,386 per 100 parti d'aereolito. Con l'analisi spettrale si constatarono nel prodotto della disgregazione i due elementi potassio e litio.

Altra porzione pesata di polvere si disgregò con un miscuglio di carbonato di sodio e nitrato di potassio per dosarvi lo zolfo ed il fosforo.

La parte di sostanza assunta per stabilirvi il tenore in fosforo, colorì intensamente in giallo la soluzione di molibdato ammonico

resa acida con acido azotico, senza però originare deposito di sorta.

L'altra parte presa per dosarvi il solfo mostrò, che questo elemento per 100 grammi di aereolito ammontava a gr. 7,679.

Altra porzione di polvere calcinata, trattata con carbonato ammonico, disseccata a 180° e pesata, portò a far conoscere la perdita di peso equivalente a gr. 2,10 per 100. Tal cifra in complesso rappresenta gli elementi volatili, sostanze organiche, acqua, idrogeno, ecc., esistenti nell' aereolito. Con la calcinazione, la polvere di color grigio-cenere, assunse un color rosso identico a quello del colcotar.

La benzina purissima asportò dalla polvere gr. 0,56 per 100 di una sostanza idrocarburata di color bianco giallastro, insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, fusibile e decomponibile col calore. Stante la tenue quantità di materia idrocarburata estratta, non fu possibile studiarla.

Sicchè il bolide esaminato si trovò in 100 parti composto come appresso :

Sostanze volatili	2,1000
Ossido di sodio	10,3860
Anidride silicica	31,0570
Ossido di calcio	0,1169
Ossido d'alluminio	0,9304
Ossido di magnesio	0,0186
Palladio	0,7745
Manganese	1,0060
Ferro	40,9832
Cromo	0,5616
Nichel	1,5440
Cobalto	Tracce
Solfo	7,6790
Fosforo	Quantità rilevanti
Piombo	Tracce
Antimonio	"
Stagno	"
Potassio	"
Litio	"
Anidride solforica	"
Cloro	"

Nelle parti 2,8428 che mancano a raggiungere la cifra 100, sono comprese l'ossigeno combinato al ferro e le perdite.

Aggiungerò che porzione di polvere leggermente inumidita, fu lasciata all'aria per circa 30 giorni, dopo il qual tempo si trasformò in una massa simile a ruggine, che cedette all' acido acetico una quantità di sostanza equivalente al 34,25 per 100; e che nelle dette 34,25 parti si contenevano parti 13,54 di perossido di ferro, quasi tutto il nichel e per nulla il palladio.

Sarebbe stato mio desiderio dosare nell' aereolito l' idrogeno e l'anidride carbonica, seppure anidride vi si fosse trovata, però il frammento di circa 15 gr. che dopo tante e ripetute richieste potetti per caso avere, a mala pena mi fu sufficiente per conoscere la natura e per dosare la totalità degli elementi componenti l'aereolito.

Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico di Terni.

Azione dell' ammoniaca sulla soluzione di fluotitanato ammonico normale;

Nota di A. PICCINI.

(*Giunta il 22 luglio 1890*)

Il Marignac in una delle sue classiche Memorie sui fluosali accenna di aver tentato la preparazione di fluotitanati diversi da $TiFl^4 2NH^4Fl$ e $TiFl^4 3NH^4Fl$, ma di non esservi riuscito. " Quel " que soit l'excés de fluorure ammonique que j'aie ajouté au fluo- " titanate et soit que je maintinsse la liqueur neutre ou que je " laissasse l'ammoniaque se dégager par la concentration je n'ai " pas obtenu d'autre composé. On passe de là sans intermédiaire " au fluoruro de fluorhydrate d'ammonium si la liqueur est acide " ou au fluoruro ammonique si elle est neutre " (1).

Ma se non è possibile avere nuovi fluotitanati mi pare offrire

(1) Ann. min. (5) XV, 230.

qualche interesse la preparazione di fluossititanati. Durante le mie ricerche sui fluossipertitanati ebbi luogo di constatare che il fluossipertitanato baritico $TiO^2Fl^2BaFl^2$ (1) si scompone nel vuoto, lasciando un residuo di $TiOFl^2BaFl^2$ e svolgendo ossigeno. Questa singolare decomposizione mi condusse ad ammettere l'esistenza di fluossisali di titanio col radicale $TiOX^2$. Purtroppo le proprietà del fluossititanato baritico non permettono uno studio molto completo, ed io ho creduto utile continuare le mie ricerche allo scopo di preparare qualche fluossititanato solubile che ben si prestasse alle trasformazioni. Per quanto abbia finora tentato, non ho potuto ancora preparare un fluossititanato di ammonio corrispondente a quello baritico ($TiOFl^22NH^4Fl$) però ho ottenuto un sale contenente fluoro, ossigeno, titanio ed ammonio, e che, quantunque si origini in circostanze ben facili a riprodursi, e appartenga alla serie più stabile TiX^4 non è stato ancora descritto.

È noto che trattando la soluzione di fluotitanato ammonico, così detto normale, $TiFl^42NH^4Fl$ e in generale di tutti i fluotitanati con un eccesso di ammoniaca si precipita completamente l'acido titanico, e appunto di questa reazione si fa uso per determinare il titanio in simili composti. Se però si aggiunge l'ammoniaca alla soluzione calda di fluotitanato ammonico non tutta ad un tratto ma a goccia a goccia, si vede che il precipitato bianco, voluminoso, dapprima formatosi, si ridiscioglie sviluppando ammoniaca finchè ad un certo punto il liquido s'intorbida permanentemente e, abbandonato a sè, lascia deporre una sostanza bianca, cristallina. Cessando di aggiungere ammoniaca un poco prima d'arrivare a questo punto, il precipitato è meno abbondante ma più nettamente cristallino e impiegando quantità d'ammoniaca relativamente molto piccole, si ottengono degli aghi assai lunghi, sui quali però non si possono eseguire misure goniometriche.

Il nuovo composto raccolto sul filtro e premuto fra carta Berzelius si presenta, quando è ottenuto in quantità considerevoli, come una massa bianca formata da tanti piccoli aghetti, con splendore sericeo, aggruppati per lo più fra loro in tanti piccoli fasci. Questo corpo, essiccato completamente all'aria, contiene titanio, fluoro ed ammoniaca; perde pochissimo a 100° (dopo sei ore ap-

(1) Gazz. Chim. 1887.

pena l' 1 %) e tutto induce a credere che si tratti di scomposizione, piuttosto che di vera e propria disidratazione.

Per valutare il titanio ed il fluoro ho sciolto il composto, a freddo, nell' acqua leggermente acidulata con acido cloridrico, ho separato il titanio con l'ammoniaca, e nel filtrato ho determinato il fluoro come fluoruro di calcio. Il fluoro venne anche determinato col metodo di Penfield (1). Per l' ammoniaca si ricorse al metodo della distillazione e si raccolse il distillato in un volume noto di acido cloridrico $\frac{N}{2}$ che si rititolava poi con ammoniaca $\frac{N}{20}$. Una volta si impiegò anche il metodo di Schloesing a freddo.

I. gr. 0,9914 di sostanza dettero gr. 0,4574 di TiO^2 e gr. 0,9457 di $CaFl^2$;

II. gr. 0,5992 di sostanza dettero gr. 0,2773 di TiO^2 e gr. 0,5689 di $CaFl^2$;

III. gr. 0,2322 di sostanza vollero cc. 37,6 di ammoniaca $\frac{N}{20}$ (metodo Penfield);

IV. gr. 0,2048 di sostanza vollero cc. 32,9 di ammoniaca $\frac{N}{20}$ (metodo Penfield);

V. gr. 0,5902 di sostanza svilupparono tanta ammoniaca da saturare cc. 12,3 d' acido cloridrico $\frac{N}{2}$;

VI. gr. 0,3842 svilupparono tanta ammoniaca da saturare cc. 7,81 d'acido cloridrico $\frac{N}{2}$;

VII. gr. 0,4238 svilupparono, con potassa a freddo, tanta ammoniaca da saturare cc. 8,63 d' acido cloridrico $\frac{N}{2}$ (metodo Schloesing).

Riferendo a 100 parti le quantità di titanio, di fluoro e di ammonio che si ricavano da questi dati si hanno le cifre seguenti:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Media
Ti	27,67	27,76	—	—	—	—	—	27,70
Fl	46,46	46,25	46,1	45,78	—	—	—	46,14
NH^4	—	—	—	—	18,75	18,29	18,30	18,46

(2) Chem. News. XXXIX-197.

La formula più semplice a cui queste conducono è $Ti^5O^4Fl^{21}(NH^4)^9$. calcolando per ossigeno quello che manca per arrivare a 100 parti. L'accordo del calcolo coll'esperienza è buonissimo:

	calcolato		trovato
Ti^5	240	27,74	27,70
O^4	64	7,42	—
21Fl	399	46,12	46,14
$9NH^4$	162	18,72	18,46
$Ti^5O^4Fl^{21}(NH^4)^9$	865	100,00	

Calcinando con precauzione il composto, in contatto dell' aria confermai il valore già ottenuto per il titanio:

I. gr. 0,8748 dettero gr. 0,4033 di residuo;

II. „ 0,7064 „ „ 0,3263 „

ossia:

	I.	II.
Ti %	27,66	27,71

risultato identico a quello ottenuto con l'altro metodo.

Certo la formula di questo composto non è molto semplice, ma se si riflette che le analisi surriferite furono fatte tutte sopra preparazioni diverse, viene escluso il timore che si tratti di un composto cristallino definito, mescolato a qualche prodotto di scomposizione: non si comprenderebbe come l'impurità l'accompagnasse costantemente e sempre nell'identica proporzione. D' altra parte per queste preparazioni si è impiegato non la soluzione fluoridrica di acido titanico, ma il fluotitanato ammonico $TiFl^42NH^4Fl$, purificato per cristallizzazione e contenente 24,16 % di Ti (calcolato 24,24 %).

Si deve notare che il titanio non ha grande tendenza a formare composti ben definiti della forma $TiOX^2$, e anche il nostro si scinde con l'acqua pura, specialmente a caldo, dando una parte dell' acido titanico allo stato insolubile. Appena preparato si scioglie quasi completamente, ma lentamente, nell' acqua raffreddata; facendo bollire la soluzione si ha un precipitato di acido titanico, e dal liquido evaporato cristallizza poi il fluotitanato ammonico. Ho fatto una prova quantitativa e ho trovato che gr. 0,9220

di sostanza lasciano gr. 0,1725 di TiO^2 insolubile, ossia sopra 27,70 % di Ti se ne precipitano 11,2 % (calcolato per i $\frac{2}{5}$ 11,08). Secondo questa esperienza potremmo indicare più chiaramente il nostro composto con la formula:

$$3(TiFl^4 2NH^4Fl) . 2TiO^2 . 3NH^4Fl ;$$

ammettendo che l'acqua calda faccia precipitare i $\frac{2}{5}$ del titanio contenuto come ossido e ritenga disciolti i $\frac{3}{5}$ contenuti come fluoruro.

Se invece di impiegare acqua pura si impiega la soluzione di fluotitanato ammonico, il nostro sale si scioglie completamente a caldo e a freddo torna a separarsi inalterato.

Queste esperienze, che sto estendendo e completando, accennano ad una nuova serie di composti fluorurati del titanio, dei quali credo potermi riserbare il non facile studio, come di quelli che si ricollegano strettamente ai fluossipertitanati.

Istituto chimico della R. Università di Roma.

Sopra alcune osservazioni nel campo della chimica tossicologica;

di F. CIOTTO e P. SPICA (1).

(*Giunta il 22 luglio 1890*).

Chi ha seguito da vicino i progressi fatti negli ultimi anni della chimica nel campo delle ricerche su alcaloidi che si formano nell'organismo animale lungo vita in condizioni patologiche o no, e dopo morte, non che su sostanze alcaloidee, che si formano nei liquidi di coltura di diversi microorganismi, certamente ha potuto guardare con compiacimento la nuova via che si è aperta, nella quale raccoglieranno utilissimi frutti la medicina e la tossicologia. Chi però ha voluto vedere quanto si sia fatto per venire alla se-

(1) Dagli Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, 1890.

parazione sicura delle cosiddette ptomaine dagli alcaloidi vegetali in una perizia chimico-legale, ha potuto riconoscere come le conzioni non sono gran fatto cambiate da quelle che si avevano presso a poco all'epoca in cui Francesco Selmi, generalizzando quanto Emmert, Aebi e Schwarzenbach, Marquardt (1865), Duprè e Bence Jones (1866) e il Selmi stesso (1870-71) avevano riscontrato nel fare delle perizie chimico-legali, stabiliva nettamente (1872-73) che da cadaveri d'individui non avvelenati, seguendo il processo d'estrazione Stas-Otto, si ricavano materie alcaloidee, le quali possono condurre a deplorevoli errori.

Difatti, sebbene diversi autori abbiano creduto di avere raggiunto lo scopo di evitare le incertezze che si possono incontrare nelle perizie chimico-legali per la presenza delle ptomaine, alla domanda " se sicuri mezzi di separazione o di differenziazione vi siano tra alcaloidi vegetali e ptomaine „, si può, anche oggi, rispondere totalmente in modo negativo.

Il miscuglio di ferricianuro potassico e cloruro ferrico (reattivo di Brouardel e Boutmy), l'acido iodidrico iodurato (proposto dal Graebner), l'acido iodico (prop. dal Dragendorff), l'acido fosfomolibdico seguito dall'aggiunta di ammoniaca, il miscuglio di nitrato di palladio e nitroprussiato sodico (reatt. di Trottarelli), la carta al bromuro di argento (proposta da Brouardel e Boutmy) sono reagenti il cui uso, proposto per distinguere le ptomaine dagli alcaloidi vegetali, è fondato sulle proprietà riducenti delle prime, ma tali proprietà non sono generali per tutte le ptomaine note, ed appartengono in grado più o meno marcato a diversi alcaloidi vegetali.

La diversa solubilità nei varii solventi adoperati per l'estrazione, della quale proprietà si trae profitto, per es., nel processo Dragendorff, se può giovare, trattandosi di sostanze pure, non corrisponde che in parte quando si mette in pratica nei casi ordinarii di perizie. La proposta di Marino-Zuco di trasformare in cloridrato le sostanze basiche estratte, trattate con bicarbonato sodico, è poi estrarre con etere, non può essere ritenuta come adatta a fare raggiungere lo scopo voluto, perchè mentre da una parte non si riscontrano negli alcaloidi cadaverici solo idrati di ammonio (neurina), ma anco basi asportabili con i solventi dalle soluzioni alcaline per bicarbonato, dall'altra si ha che alcune basi

vegetali si comportano come la neurina (trimetilamina, muscarina, betaina, ecc.), e che alcaloidi vegetali e velenosissimi possono riscontrarsi in dose molto piccola al posto stesso dove il Marino-Zuco riscontra le tracce di basi ch'egli crede incapaci d'intralciare le ricerche tossicologiche.

A risultati migliori non inducono le proposte di Tamba e di Hilger, di separare cioè dalle ptomaine gli alcaloidi vegetali precipitando questi dalla soluzione eterea con soluzione eterea di acido ossalico : già la cadaverina (Böcklisch), e probabilmente altre sostanze analoghe, precipitano come gli alcaloidi vegetali.

Le reazioni cromatiche, che con certi alcaloidi si hanno usando dati reagenti, sono a loro volta state invocate come valevoli per distinguere gli alcaloidi vegetali, ma da una parte molte ptomaine danno singole reazioni cromatiche somiglianti a quelle che forniscono certi alcaloidi vegetali, o dall'altra tali reazioni avvengono con nettezza solo quando si tratti di alcaloidi puri, chè, del resto, come risulta dalle esperienze di Tamba, in generale vengono influenzate moltissimo e talvolta impedite per la presenza delle ptomaine. La colorazione prodotta dal percloruro di ferro con la morfina, e quella di Vitali per l'atropina, secondo quanto ne dice il Dragendorff (Die gericht. chem. Ermittelung v. Giften, Göttingen, 1888, p. 156), sono le sole che non vennero mai riscontrate finora per le ptomaine: e, secondo il Tamba, non vengono influenzate dalla presenza di ptomaine le reazioni della morfina con acido solforico e zucchero od acido nitrico, della stricnina con H_2SO_4 e $K_2Cr_2O_7$, della brucina con HNO_3 e soluzione di mercurio, della veratrina con H_2SO_4 o con HCl, la reazione Vitali per l'atropina, quella della colchicina con acido nitrico e della codeina con H_2SO_4 o con acidi solforico e nitrico, mentre vengono influenzate quelle della digitalina e della delfinoidina con H_2SO_4 e bromo, e la prova di Langley per la picrotossina (Dragendorff, loc. cit., p. 156).

Questo breve quadro, che riassume per sommi capi le condizioni attuali della tossicologia pratica, per quanto riguarda le ricerche di sostanze alcaloidee in relazione con l'argomento delle ptomaine, è sperabile farà rilevare come anco le piccole osservazioni, che possono essere fatte lungo l'arduo lavoro di certe perizie chimico-legali è necessario siano rese di pubblica ragione allo scopo di rendere meno corrivi in certi giudizii, e di potere, all'occorrenza,

col contributo degli altri e con la discussione raggiungere più facilmente il vero.

Sono queste premesse che ci spingono a riferire oggi le seguenti osservazioni che avemmo occasione di fare lungo l' esecuzione di una perizia per sospetto veneficio sui visceri di due cadaveri *Bd* e *Bp* dalla primavera all' estate del 1889. — Noi seguimmo per la ricerca degli alcaloidi il processo Stas-Otto leggermente modificato e verificammo che, oltre alla maggior parte delle reazioni generiche degli alcaloidi, una reazione somigliante molto a quella di Vitali (1880) per l'atropina, ma con intensità variabile avveniva negli estratti seguenti:

Cadavere di Bd.

a) Estratto etereo acido derupato (1) proveniente dal miscuglio di fegato, milza, cervello e reni: *cotorazione rosso-violacea* (reazione Vitali) *debole.*

b) Estratto etereo acido depurato proveniente da intestini e ventricolo: *colorazione aranciato-rossastra* (dubbia).

c) Estratto etereo alcalino depurato (2) da intestini e ventricolo: *reazione Vitali dubbia.*

d) Estratti eterei alcalini provenienti dalla depurazione degli estratti acidi *a*) e *b*), e riuniti in uno: *reazione Vitali marcatissima ed immediata.*

Nessuno di questi estratti presenta azione midriatica.

(1) La depurazione degli estratti eterei acidi veniva fatta riprendendoli a b. m. con acqua, con che si aveva talora dei *residui resinosi insolubili,* filtrando per carta bagnata, alcalinizzando con idrato sodico ed estraendo con etere (*estratti eterei alcalini dalla depurazione degli estratti acidi*), indi acidulando con acido cloridrico e tornando ad agitare con etere per avere gli *estratti eterei acidi depurati.* Si avevano così, oltre gli estratti eterei acidi depurati, altrettanti *liquidi acquosi acidi* già esauriti con etere.

(2) La depurazione degli estratti eterei alcalini veniva fatta riprendendoli con acqua cloridrica, agitando con etere (*estratti eterei acidi dalla depurazione degli estratti alcalini*), indi alcalinizzando con soluzione di $NaHCO_3$ ed estraendo con etere per avere gli *estratti eterei alcalini non depurati.* Si avevano così oltre tali estratti altrettanti *liquidi alcalini per bicarbonato sodico* e già esauriti con etere. Un simile processo serviva nella purificazione degli estratti alcalini cloroformici, ecc.

Cadavere di Bp.

a) Estratto etereo acido depurato, proveniente da miscuglio di rene, milza, fegato, cervello: *colorazione rosso-violacea molto sospetta.*

b) Estratto etereo alcalino dal cervello, rene, milza, fegato: *reazione Vitali molto sospetta.*

c) Estratti eterei alcalini riuniti provenienti dalla depurazione degli estratti eterei acidi di cervello, fegato, reni, milza e di intestini e ventricolo: *reazione Vitali molto sospetta.*

d) Estratto etereo alcalino dai residui resinosi avuti lungo la depurazione degli estratti acidi eterei degli intestini, ecc. e del cervello, ecc.: *reazione Vitali marcatissima.*

In tutti questi estratti, come in quelli del cadavere di *Bd*, manca del tutto l'azione midriatica.

Contemporaneamente si esperimentava su visceri di coniglio, già in avanzata putrefazione, in parte soli, *C*, e in parte addizionati con atropina (gr. 0,01 per gr. 100 di visceri *Ca*, e si aveva:

pel coniglio solo C:

a) Estratto etereo alcalino depurato. *b*) Estratto etereo alcalino dalla depur. dell'estr. acido.	Colorazione gialla un po' rossigna e di nessuna importanza.

e *pel coniglio con atropina Ca :*

a) Estratto etereo acido depurato ed estratto cloroformico alcalino: *non danno reazione Vitali.*

b) Estratto etereo alcalino dalla depurazione dell' estratto acido etereo: dà la *reazione Vitali*, ma in grado molto debole; l'estratto produce debole midriasi.

c) Estratto etereo alcalino depurato: dà la *reazione Vitali marcatissima* e produce forte midriasi.

La manifestazione d'odore speciale di biancospino o d' uno simile per trattamento con acido solforico e poi per aggiunta di un po' di dicromato potassico, si verificò nei casi degli e-

stratti dal coniglio con atropina; negli altri casi qualche volta fu dubbia, ma in generale non si avverò.

In seguito tentammo una serie di esperienze su alcuni avanzi della perizia sopramenzionata, e su simili avanzi di altra perizia, che quasi contemporaneamente eseguimmo sui visceri di *Gs*, pei quali adottammo pure il processo Stas-Otto, ma senza avere mai la reazione cromatica Vitali.

Gli avanzi sui quali facemmo queste esperienze furono:

I. Le sostanze ricavate evaporando i liquidi acquosi acidi provenienti dalla preparazione degli estratti eterei acidi depurati.

II. Le sostanze ricavate saturando con HCl ed evaporando i liquidi alcalini per bicarbonato sodico rimasti dalla depurazione degli estratti eterei alcalini.

III. Le sostanze ricavate saturando con HCl ed evaporando i liquidi alcalini per bicarbonato sodico rimasti dalla depurazione degli estratti cloroformici alcalini.

Di tutte queste sostanze furono preparate soluzioni acquose, che vennero rese alcaline con idrato sodico e spossate con etere in modo da ottenere da ognuna un estratto alcalino etereo sul quale venne provata la reazione Vitali. Si ebbero i seguenti risultati:

Cadavere di Gs. Si ebbero sempre reazioni negative coi tre estratti eterei alcalini ottenuti dalle sostanze I, II, III.

Cadavere di Bd. Si ebbe la reazione Vitali dubbia e debole col solo estratto avuto dalla sostanza I.

Cadavere di Bp. Si ebbe leggerissimo indizio della reazione Vitali con l' estratto avuto dalla sostanza I, e si ebbe reazione sospetta coll'estratto avuto dalla sostanza III.

Coniglio solo. Si ebbe colorazione rossigna con l' estratto etereo dalla sostanza II, e reazione dubbia con quello avuto dalla sostanza III.

Coniglio con atropina. Si ebbe la reazione Vitali assai debole con l'estratto etereo dalla sostanza I (un po' meglio in una seconda prova) e reazione sospetta coll' estratto etereo dalla sostanza III.

Alcune osservazioni, che noi avemmo campo di fare lungo le nostre ricerche, sono relative alla sensibilità della reazione di Vi-

tali per l' atropina, al confronto tra la reazione Vitali e l'azione midriatica ed alle modificazioni che l'atropina subisce sotto l' influenza degli agenti esteriori. Noi trovammo che:

cc. 0,06 di una soluzione contenente gr. 0,0001004 di atropina per cc., cioè gr. 0,000006024 di atropina furono sufficienti a dare netta la reazione Vitali e marcata la midriasi in un cane ed anco in un coniglio, ma dopo 10-15 minuti;

che 0,03 cc. della stessa soluzione, cioè gr. 0,000003012 di atropina produssero la reazione Vitali netta ma fugace, e midriasi netta in un coniglio dopo 20-25 minuti di osservazione;

che 0,01 cc. della detta soluzione, cioè gr. 0,000001004 produsse appena ed in modo molto dubbio la reazione Vitali;

che soluzioni molto diluite di atropina, pure lasciate a sè alla luce diffusa per un tempo più o meno lungo, subiscono una modificazione, per la quale non sono più in grado di presentare del tutto o almeno in modo sensibile la reazione Vitali e l'azione midriatica, ma manifestano ancora netto l'odore specifico che si sente lungo l'ossidazione con acido nitrico, volendo provare la reazione Vitali.

In due saggi fatti nella fine di giugno 1889, e in condizioni che poi non potemmo più raggiungere, noi avemmo in pochi giorni l'alterazione dell'atropina, in modo da non presentarsi più in modo sensibile la reazione Vitali. Ma l' alterazione se non potè più essere verificata, completa o quasi *in breve tempo*, potè essere dimostrata lenta, ma certa con ulteriori prove che istituimmo usando soluzioni di atropina di recente preparate e soluzioni che uno di noi (Ciotto) aveva avuto occasione di conservare sin dal febbraio 1879.

In una perizia giudiziaria eseguita (Ciotto) in quell'epoca sopra medicinali venduti abusivamente su ricetta medica, *uno solo* non corrispose alla prescrizione. Doveva essere una soluzione di solfato neutro d'atropina con laudano: non si riuscì a rinvenirvi atropina nè con la reazione olfattiva per l' azione dell' acido solforico solo o col dicromato di potassio, nè con l' esperimento fisiologico su conigli, nemmeno su cani, eseguito questo dal chiar. prof. Lussana. La reazione chimica Vitali non era allora conosciuta.

Siffatto risultato negativo, mentre v'era ragione ad attenderselo

affermativo, mise il dubbio che l'atropina vi avesse subìto per cause ignote, alterazione tale da perdere le due proprietà essenziali, e provocò alcune esperienze per studio. Notisi che il liquido in esame, quando fu ricevuto in laboratorio, conteneva delle vegetazioni crittogamiche.

Si preparò pertanto della soluzione di solfato neutro di atropina della farmacia nella proporzione indicata per quella sottoposta a perizia, cioè di 2 per 1000, e la si divise in 5 parti, di cui:

la 1.ª in recipiente pieno esposto alla luce.
„ 2.ª „ „ nell'oscurità.
„ 3.ª „ semivuoto „ „
„ 4.ª „ „ „ „ dopo di avervi seminato delle crittogame del liquido peritale.
„ 5.ª in recipiente semivuoto, nell' oscurità dopo d' avervi messo 4 goccie di laudano su 100 cc.

Eccettuato il liquido 1.º tutti gli altri furono tenuti all' oscuro perchè in tale condizione era stato il liquido sopradetto.

Un saggio eseguito immediatamente dopo la preparazione (23 febbraio 1879) sul num. 1 con 2 cc. di liquido (= mgr. 2 di solfato) con l'acido solforico concentrato e poi goccia d'acqua, diede l'odore del bianco-spino che si fece più forte col dicromato potassico, volgendo forse un po' più alla mandorla amara.

Un saggio eseguito identicamente nel num. 5 diede anch' esso l'odore di bianco-spino, misto però all' odore del croco quando si aggiunse la goccia d'acqua.

Circa 4 mesi e $^1/_2$ dopo (10 luglio 1879) essendo stati conservati i liquidi nelle condizioni suindicate si ebbe:

Num. 1. Il liquido era incolore, avea al fondo delle vegetazioni microscopiche; 2 cc. non diedero l'odore coll'acido solforico o dubbiamente percettibile. Aggiunto il dicromato l' odore si rese sensibile.

Num. 2. Liquido incolore, senza vegetazioni. Con l' acido solforico odore appena percettibile, dopo l'aggiunta di dicromato molto sensibile, più che col num. 1.

Num. 3. Liquido incolore, senza vegetazioni. Con l' acido solforico e col dicromato si ebbero odori intermedii per l'intensità tra quelli avuti coi numeri 1 e 2.

Num. 4. Liquido incolore, pochi fiocchi di crittogame. Con l'acido solforico manifestazione dell'odore incerta, un po' meglio dopo l'aggiunta della goccia d'acqua o del dicromato.

Num. 5. Liquido debolmente giallastro, molti fiocchi e filamenti. Il solo acido solforico non sviluppò odore, l'aggiunta di acqua non sviluppò che quello del croco, il dicromato vi fece sentire sensibile, benchè non forte, l'odore del bianco-spino.

Il n. 1 e il n. 5 esperimentati allora circa l'effetto midriatico, lo diedero e sul cane e sul coniglio: il n. 5 forse un po' meno per quanto può dedursi dalla misura delle pupille.

Dopo quel tempo le cinque bottiglie furono rinchiuse in armadio oscuro e del loro contenuto si approfittò (29 novembre 1889) da noi per i seguenti esperimenti. Erano intanto trascorsi dalla preparazione 129 mesi e dagli esperimenti succitati 124 mesi e $^1/_2$.

Tutte cinque le soluzioni diedero la reazione cromatica Vitali. Quella col laudano la diede però assai più debole. Durante l'ossidazione coll'acido nitrico assieme all'odore nitroso si sentiva anche l'odore specifico come di bianco-spino; meglio dopo svanito l'acido nitrico.

Nel 30 novembre 1889 si prepararono:

Con 5 cc. della soluzione n. 1 e 45 cc. d'acqua, una soluzione A (contenente perciò gr. 0,0002 di solfato d'atropina per ogni cc.).

Con 5 cc. della soluzione n. 1, cc. 45 d'acqua e 2 gocce di laudano una soluzione A*l* (dello stesso titolo della precedente).

Con 5 cc. della soluzione n. 2 e 45 cc. d'acqua una soluzione A*o* (dello stesso titolo delle precedenti).

Con 5 cc. della soluzione n. 2, cc. 45 d'acqua e 2 gocce di laudano una soluzione A*ol* (dello stesso titolo delle precedenti).

Di queste soluzioni la A e la A*l* furono tenute sempre alla luce diffusa, e la A*o* e la A*ol* furono tenute nell'oscurità (le letterine *o* ed *l* si riferiscono rispettivamente all'oscurità ed alla presenza del laudano).

Un saggio fatto immediatamente con 3 gocce (= cc. 0,12) di ognuna delle quattro soluzioni mostrò per tutte nettissima la reazione Vitali.

Dopo 3 giorni (3 dicembre 1889) si ripeterono i saggi nelle stesse condizioni e con le stesse quantità di soluzioni e si ebbe dalle soluzioni tenute alla luce e da quelle tenute all'oscuro la

comparsa del colore rosso-violaceo, però con qualche gradazione: meglio da quelle tenute nell' oscurità che da quelle esposte alla luce, meglio da quelle senza laudano che da quelle col laudano. Una sola goccia della soluzione A (alla luce e senza laudano) dava ancora coloramento ben sensibile.

Questo risultato non essendo stato concordante con quello che avevamo avuto nel giugno 1889 (v. pag. 628) ci fece supporre che l'atropina possa essere meno alterabile stando allo stato di solfato di quello che libera, e perciò (nel 3 dicembre) si fece una soluzione di atropina pura (gr. 0,03 in cc. 150 d'acqua distillata, cioè contenente gr. 0,0002 di atropina per ogni cc.), la quale, dopo aver constatato che dava anco con una goccia nettissima la reazione Vitali, venne divisa in due parti e una di queste B si tenne alla luce mentre l'altra B*o* si lasciò al buio.

Dopo 4 giorni (7 dicembre) rifacemmo i saggi su tutte le soluzioni, impiegando come sopra 3 goccie di ognuna, e vedemmo che:

la soluzione A manifestò la reazione Vitali poco marcata,
la " *Ao* " " " un po' più marc. della A,
la soluzione A*l* } manifestarono reazioni quasi un po' più marcate che per le soluzioni senza laudano,
e la " A*ol* }
la soluzione B manifestò la reazione in modo poco marcato,
la " B*o* " " un po' meglio che la B.

Questi saggi furono ripetuti il 10 dicembre 1889, il 5 febb. 1890 (cioè 64 a 67 giorni dopo della preparazione delle soluzioni, epoca in cui si potè constatare che nelle soluzioni laudanate, e specialmente in quella tenuta alla luce, si erano sviluppate delle crittogame) e il 15 maggio 1890, e si osservò sempre che la reazione Vitali avveniva in generale con le intensità relative indicate pei saggi fatti il 7 dicembre, ma che coll' aumentare del tempo la intensità assoluta di colorazione per ogni saggio era sempre meno marcata. Che anzi per la soluzione B (atropina sola alla luce) nel saggio fatto il 15 maggio 1890 la reazione Vitali era ridotta quasi nulla, e tale da non potersi riconoscere da chi non avesse avuto la prevenzione di trattarsi d'una soluzione d'atropina.

Sul riguardo della perizia chimica fatta coi visceri di *Bd* e *Bp*

dobbiamo dire che noi non potemmo pronunciarci per la presenza di atropina.

1.° perchè la reazione Vitali non fu mai accompagnata dalla reazione olfattiva, nè dalla azione midriatica;

2° perchè la reazione Vitali si mostrò marcata più che negli estratti principali depurati, in quelli avuti dai residui di depurazione, e per gli estratti principali depurati più in quelli acidi che in quelli alcalini;

3.° perchè per tutti gli estratti fatti separatamente con l' urina di *Bp* si ebbe risultato negativo per la reazione Vitali e per le altre reazioni dell' atropina, mentre, come si sa, questa passa nelle urine quando agisce sull'organismo.

Per la presenza della veratrina (la quale, secondo le osservazioni di Beckmann, presenta, ma in modo meno marcato, la reazione data da Vitali per l' atropina) non potemmo nemmeno pronunciarci, perchè quantunque in alcuni saggi l' aggiunta di acido solforico concentrato avesse prodotto debolissima colorazione rossastra, tuttavia mancavano altre reazioni speciali.

Da tutte le esperienze che fin qui menzionammo e dalle considerazioni ora fatte, noi crediamo di poter trarre lo seguenti conclusioni:

1.° La reazione Vitali per l' atropina è poco meno sensibile in confronto all' azione fisiologica sulla pupilla (Vitali dà come quautità limite per la reazione cromatica gr. 0,000001, de Ruiter per l'azione fisiologica nei cani dà gr. 0,0000005, noi riscontrammo il limite di sensibilità pel netto riconoscimento con la reazione cromatica in gr. 0,000002 e non di gran lunga inferiore quello per il riconoscimento sicuro con l'azione midriatica. —Nei conigli per dosi poco inferiori a quelle date come limite della reazione cromatica, bisogna tenere in osservazione l' animale anco per una mezz'ora se si vuole ottenere la dilatazione della pupilla.

2.° L' alterazione che l'atropina e i suoi sali, in soluzioni acquose, subiscono già alla temperatura ordinaria (v. Fluckiger Pharm. Chem. II, 542, Berl. 1888) avviene specialmente sotto l' influenza della luce, riesce più facile per le soluzioni di atropina libera anzichè per quelle dei sali (solfato), probabilmente con maggiore facilità crescendo la diluizione e talvolta per condizioni non ancora definite (probabilmente per la temperatura estiva) in modo abba-

stanza sollecito. Ordinariamente l' alterazione va lenta. Il laudano pare abbia una certa influenza sull' andamento dell' alterazione: stando alla reazione olfattiva si avrebbe, che l'alterazione in presenza del laudano sarebbe più spinta, stando alla reazione cromatica si avrebbe per esso ritardo nell' alterazione.—In ogni caso la natura dell' alterazione è tale da perdersi la reazione cromatica Vitali e l'azione fisiologica, e poichè questi due caratteri si hanno per la josciamina e per la joscina non può trattarsi qui di una trasformazione dell'atropina in isomeri.

3.° Non potendo attribuire all' atropina nè alla veratrina la reazione cromatica ripetute volte osservata lungo la perizia sui cadaveri di *Bp* e *Bd*, diventa molto probabile che tale reazione sia stata causata da una delle sostanze per lo più di natura alcaloidea che si riscontrano nei visceri in putrefazione, e perciò non può ritenersi come esatto il fatto registrato dal Dragendorff e più sopra menzionato, che cioè la reazione Vitali non possa avvenire con le cosiddette ptomaine.

4.° I processi di depurazione degli estratti ottenuti lungo la esecuzione delle perizie anco ripetuti, non riescono ad eliminare le cosiddette ptomaine, perchè se è vero che la reazione Vitali si osservò più marcata negli estratti avuti con gli avanzi di depurazione, non è meno vero che la stessa reazione, in modo molto sospetto, si presentò pure negli estratti acidi od alcalini e depurati. — Inversamente poi, come si può depurre dalle osservazioni fatte sui visceri del coniglio con atropina, la purificazione degli estratti può far perdere l'alcaloide ricercato (almeno in parte) e quindi condurre a risultati erronei nei casi di piccole quantità di sostanze venefiche.

Tutti questi fatti, che ci pare abbiano una certa importanza pratica, debbono, secondo noi, essere tenuti presenti nella pratica tossicologica e confermano sempre più nella massima, per la quale, onde venire alla conclusione di aver trovato un dato veleno nel compire una perizia chimico-legale tutte le reazioni chimiche caratteristiche di esso veleno devono essere state riscontrate non solo, ma anco l'azione fisiologica.

Padova. Istituto chimico-farmaceutico.

Sui diazocomposti della serie aromatica;

di G. ODDO.

(*Giunta il 28 luglio 1890*).

I diazocomposti per il comportamento del gruppo caratteristico —N = N—formano una delle classi più importanti della chimica organica. Esso ora si lascia sostituire con la più grande facilità da atomi o gruppi di atomi monovalenti; ora invece rimane e il radicale del diazo, unendosi con radicali sia elettropositivi che elettronegativi, forma, secondo la natura e la grandezza di questi ultimi e la simmetria della molecola che risulta, dei corpi più o meno stabili.

Da quì due ordini di reazioni importanti: il primo ha fornito dei metodi semplici per preparare i prodotti di sostituzione con gli alogeni e similmente con CN, OH ed O, SH e S, H ed ossialchili, SO_3,NO_2. . . della benzina e naftalina e dei loro omologhi superiori, che teoricamente si possono prevedere; — l' altro ha reso quella copiosa messe di composti nuovi che sono i diazo-amidocomposti, le azimidi, le idrazine, gli azocomposti e le numerose sostanze coloranti che da loro derivano.

Le reazioni avvengono nelle condizioni più svariate e spesso il caso ne ha fatto trovare alcune importanti a cui finora non si è data una spiegazione accettabile. Così, per citare qualche esempio, si sa che decomponendo i sali dei diazocomposti con alcool assoluto (talvolta sotto pressione) il gruppo N_2 vien sostituito dall' H e l'alcool si trasforma in aldeide. Quando invece nel nucleo della benzina uno o parecchi atomi d' idrogeno sono sostituiti, si lega l'ossietile (OC_2H_5) al nucleo e si formano gli eteri dei fenoli. Se poi, com' io ho trovato, invece dell' alcool si fa agire l' alcoolato sodico, si riduce il sale di diazo e dal cloruro di diazobenzina si formano anilina, ammoniaca e difenile.

Mutate quindi appena le condizioni dei reagenti, avvengono le più grandi variazioni di equilibrio fra le molecole; poichè in un caso va a legarsi il radicale positivo, nell'altro il radicale negativo e nel terzo avviene la scissione del gruppo — N = N—.

Un altro fatto importante sul comportamento dei diazosali: si

sa che essi anche a freddo si trasformano nei jodo-composti, se alla loro soluzione acquosa si aggiunge un eccesso di acido iodidrico o di ioduro di potassio, e che questa reazione va bene col nitrato e meglio col solfato dei diazocomposti. Decomponendo però questi due sali con HBr o BrK la reazione si effettua soltanto in parte e non avviene affatto con HCl e HFl. Se invece si fanno agiro HBr e HCl concentrati sul cloruro di diazobenzina, accanto al fenolo si forma una discreta quantità di bromo—e clorobenzina.

Queste reazioni poi avvengono nel miglior modo con i sali ramosi (la nota reazione di Sandmeyer) o in presenza della polvere di rame (1) o della coppia zinco-rame, come mostrerò in seguito, specialmente per i composti organici che contengono i radicali negativi che si vogliono introdurre nel nucleo della benzina.

Però con tutti i varii metodi indagati e trovati dei composti di sostituzione col fluoro non si son potuti preparare per mezzo dei diazo che le sole due fluoronaftaline α e β, mentre parecchi se ne sono ottenuti per mezzo dei diazoamidocomposti.

Da questi cenni si vede che finora si hanno pochi criteri generali sul comportamento così complesso dei diazo. Io quindi mi son messo a studiarli sia nel caso in cui l' Az_2 viene eliminato e si formano i prodotti di sostituzione degl' idrocarburi e loro derivati, sia nel caso in cui l'—Az = Az—rimane come tale o subisce delle modificazioni di funzione. Esporrò per ora i risultati ottenuti sulla prima parte.

PREPARAZIONE DEI SALI DEI DIAZO.

In tutte le esperienze ho preparato i sali dei diazo facendo agire sopra una soluzione acquosa di 1 equivalente della base con 2 equiv. di acido, 1 equivalente di nitrito potassico disciolto in 2-4 parti in peso di acqua. Durante la reazione si deve badare che la temperatura non s' inalzi al disopra di 10-15^0, e perciò bisogna raffreddare o esternamente con neve o internamente con pezzettini di ghiaccio; inoltre si deve agitare continuamente, sia che si adoperi un pallone a collo largo o meglio un bicchiere a

(1) Gattermann. Berichte, XXIII, 1218.

pareti spesse (in quest' ultimo caso per mezzo di un agitatore di vetro).

I.

Trasformazione reciproca del cloruro di diazobenzina in anilina. Formazione di difenile.

Poichè Hallen, Hofmann ed altri (1) avevano ottenuto per mezzo dei diazocomposti con le amine sostituite e l'alcool gli eteri dei fenoli correlativi, cercava io di trovare un metodo generale di sintesi di questi eteri, facendo agire sui cloridrati dei diazo gli alcoolati sodici.

Preparai il sale di diazo con gr. 18,6 di anilina (1 equiv.), gr. 41,71 di HCl (d. 1,2; 2 equiv.), gr. 17 di nitrito potassico (1 equiv.) e gr. 40 di acqua; e l' alcoolato sodico facendo agire gr. 7-8 di sodio su gr. 75 di alcool distillato sulla calce.

Sull'alcoolato sodico, contenuto in un pallone, alla temperatura ordinaria, versai a goccia a goccia il cloruro di diazobenzina e agitava continuamente: avveniva una viva reazione con sviluppo di gas e di grande quantità di calore, che mitigavo tuffando il pallone in un recipiente che conteneva dell' acqua alla temperatura ordinaria. Fin dal principio si diffondeva l' odore caratteristico dell'aldeide. Dopo avere aggiunto tutto il sale di diazo feci ricadere a bagno maria per circa mezz'ora e distillai a vapor d'acqua. Passò prima alcool, che diventava lattiginoso se si diluiva con acqua, e poscia un olio che talvolta si rappigliava in piccole masse. Estrassi questo con etere, lo lavai con potassa ed acqua, lo disseccai sul cloruro di calcio e lo distillai: raccolsi un liquido tra 170-185^0 ed al di sopra di 200^0 una sostanza che si solidificava nella canna. Il liquido, ridistillato, bollì a temperatura quasi costante (180-182^0).

All'analisi elementare:

I. gr. 0,1536 di sostanza fornirono gr. 0,6350 di CO_2 e gr. 0,2239 di H_2O;

(1) Berichte XVII, 1887, 1917 e 2073; XVIII, 65.

II. gr. 0,1883 di sostanza fornirono cc. 24,5 di azoto alla pressione di mm. 756,3 e alla temperatura di 23°,5.

	trovato °/₀	calcolato per $C_6H_5NH_2$
C	77,35	77,42
H	7,63	7,53
Az	14,55	15,06

Con ipoclorito di calcio ottenni la colorazione violetta, e con acido solforico e bicromato potassico quella rossa che subito diventa azzurra, caratteristiche dell'anilina.

La massa solida dall'alcool cristallizzò in grandi foglie incolore, di splendore madreperlaceo, p. f. 71°. Era difenile.

Da gr. 38 di anilina riottenni gr. 5 di anilina e gr. 3 di difenile.

Per assicurarmi che tutta l'anilina proveniva da riduzione del sale di diazo, e non da cloridrato di anilina rimasto inalterato nella diazotazione, poichè la precipitazione dell'anilina con KOH in seno alla soluzione del sale di diazo non è netta, divisi il cloruro di diazobenzina di una stessa preparazione in due parti, decomposi la prima con acqua a caldo, e da questa non ricavai nemmeno tracce di anilina, mentre dalla seconda parte con alcoolato sodico ottenni il solito rendimento di questa base.

Per completare lo studio della reazione disposi l'apparecchio in modo da far gorgogliare il gas che si sviluppava quando le due soluzioni venivano a contatto in un tubo a bolle contenente HCl puro. Dall'evaporazione di questo a bagno maria ottenni un residuo troppo scarso. Diluii il prodotto della reazione con acqua e distilla direttamente: l'acqua distillata insieme con l'anilina aveva reazione alcalina. Separai con un imbuto a rubinetto l'anilina, neutralizzai le acque con HCl, evaporai a bagno maria e decomposi il residuo solido con una soluzione molto concentrata di potassa a temperatura di 20-60°, raccogliendo in un pallone raffreddato con miscuglio frigorifero. Il liquido acquoso che passò aveva un acutissimo odore ammoniacale. Versatolo in un tubo da saggio e riscaldandolo al calor della mano, si svolgeva un gas, che raccolsi nell'HCl puro. Svaporai l'eccesso di acido a bagno maria e del residuo ne feci il cloroplatinato, precipitando la soluzione acquosa con cloruro

di platino e lavando il precipitato giallo con alcool e con etere. Lo disseccai a 100° e ne feci l'analisi.

I. gr. 0,3215 di cloroplatinato contenevano gr. 0,1421 di Pt;
II. gr. 0,4314 di cloroplatinato contenevano gr. 0,1892 di Pt.

	trovato %		calcolato per $PtCl_4(NH_4Cl)_2$
	I.	II.	
Pt	44,19	43,85	43,83

Era ammoniaca; onde la reazione può rappresentarsi con l'equazione seguente :

$$5C_6H_5-N=N-Cl+5NaO.C_2H_5=$$
$$C_6H_5.NH_2+NH_3+2C_6H_5.C_6H_5+5NaCl+5C_2H_4O+4N_2.$$

Il metilato sodico agisce come l'etilato.

Questi risultati li ho ottenuti in parte nel giugno dell'anno scorso e si trovano accennati insieme con altri (influenza della coppia zinco-rame di Gladstone e Tribe) nella tesi sui diazocomposti che presentai allora per la laurea in chimica.

II.

Influenza della coppia zinco-rame di Gladstone e Tribe (1) nelle reazioni dei diazocomposti.

La facilità con cui il gruppo $-N=N-$ viene eliminato nei diazocomposti, mi fece nascere l'idea di tentare un nuovo metodo di sintesi degl' idrocarburi della serie aromatica, facendo agire i joduri alcoolici sui cloruri dei diazo in presenza della coppia zinco-rame di Gladstone e Tribe. Perciò ad una soluzione limpida e fredda di cloruro di diazobenzina (2 molecole in decigr.) aggiunsi gr. 50 di coppia zinco-rame: nessuna reazione si rendeva manifesta; ma non sì tosto versai le prime gocce di ioduro di metile,

(1) Journal of the Chemical Society, [1]. 35, 567.

cominciò un energico sviluppo di gas e precipitava un olio. Feci conservare, raffreddando, la temperatura al di sotto di 20^0 per non perdere molto ioduro di metile. Verso la fine della reazione misi a ricadere a bagno maria. Aggiunsi in tutto 2 molecole in decigrammi di ICH_3—quantità teorica.

Distillai il prodotto della reazione a vapor d'acqua, separai l'olio che passò per mezzo di un imbuto a rubinetto, lo lavai con soluzione diluita di potassa, lo disseccai sul cloruro di calcio e lo distillai. Ottenni una sostanza iodurata che fin dalla prima distillazione passò quasi completamente tra 182 e 186^0.

Feci una determinazione di iodio col metodo di Carius:
gr. 0,3521 di sostanza fornirono gr. 0,4091 di IAg.

	trovato $^0/_0$	calcolato per C_6H_5I
I.	62,46	62,16

Era iodobenzina; ne ottenni pura gr. 20 da gr. 18 di anilina. Però io credo che buona parte di ioduro di metile si sia perduto per l'evaporazione resa più attiva dallo sviluppo dell'azoto e che se si facesse la reazione con l'apparecchio messo a ricadere, come indicherò pel cloroformio, il rendimento in iodobenzina sarebbe superiore.

Siccome anche il Kekulè (1) trattando il solfato di diazobenzina con ioduro di metile ha ottenuto iodobenzina, volli ripetere l'esperienza nel modo indicato da questo autore, facendo cioè agire direttamente il joduro di metile sul cloruro di diazobenzina. Osservai che, mischiando i due corpi, a freddo non s'inizia alcuna reazione, a caldo la maggior parte di ICH_3 ricade e resta inalterato; e si formano una piccolissima quantità di iodobenzina, insieme a molto fenolo ed a resina.

Senza dubbio quindi la coppia zinco-rame ha un'influenza speciale in questa reazione.

(1) Lehrbuch der organischen Chemie, II, 719.

Bromobenzina
dal cloruro di diazobenzina e bromoformio
in presenza della coppia zinco-rame.

Anche sui composti bromurati si esercita l'influenza della coppia zinco-rame, e per dimostrarla scelsi il bromoformio.

Al cloruro di diazobenzina (4 mol. in decigr.) preparato in un bicchiere cilindrico a pareti spesse e conservato a temperatura inferiore a 10^0 aggiunsi gr. 101 di bromoformio, senza che si mostrasse alcun fenomeno. Ma appena feci cadere sul miscuglio la prima porzione di coppia Zn-Cu s' iniziò una viva reazione, con rapido sviluppo di gas e notevole inalzamento di temperatura. Per mitigar questa non basta tenere il bicchiere sul miscuglio frigorifere ed agitare, ma dovetti gettarvi dentro dei pezzi di ghiaccio che subito fondevano. Aggiunsi in tutto gr. 60 (circa 9 molec. in decigr.) di coppia. Distillai il prodotto della reazione a vapor di acqua, l'olio separato con un imbuto a rubinetto lo lavai con soluzione diluita di potassa e con acqua, lo disseccai sul cloruro di calcio e lo distillai. Passò completamente a 153-156^0. Era bromobenzol, di cui ne raccolsi puro gr. 14.

In questa esperienza, come si vede, ho usato di bromoformio lo stesso numero di molecole che di cloruro di diazobenzina con lo scopo di vedere anche se tutti e tre gli atomi di Br di una stessa molecola vengono tolti o, come mi sembra più probabile, soltanto uno o due, ed in questo caso cercare se dal bromoformio per mezzo del cloruro di diazobenzina si potesse passare a qualche altro composto bromurato della serie grassa. Ma in quelle condizioni e con quel rapido sviluppo di azoto l'evaporazione è molto attiva e non ho potuto constatare nemmeno tracce di bromoformio rimasto inalterato, nè ho potuto ripetere l' esperienza per mancanza di bromoformio.

Se invece di usare una quantità equimolecolare di bromoformio se ne usa la terza parte in ragione degli atomi di Br, con un apparecchio a ricadere, mischiando prima il bromoformio e la coppia e facendovi poscia cadere da un imbuto a rubinetto a poco a poco la soluzione del cloruro di diazobenzina, la reazione va ugualmente bene e il rendimento è lo stesso, come ho potuto os-

servare in un' esperienza fatta su piccole quantità di sostanze.

Azione del cloroformio sul cloruro di diazobenzina in presenza della coppia zinco-rame.

Mischiai in un pallone messo a ricadere il cloroformio distillato sulla calce (gr. 48=4 mol. in dgr.) e la coppia zinco-rame, e poscia aggiunsi per mezzo di un imbuto a rubinetto il cloruro di diazobenzina nella stessa quantità dell'esperienza precedente. Una reazione subito si manifesta con sviluppo di calore e il cloroformio ricade.

Alla distillazione a vapor d' acqua passò una grande quantità di un olio, che separai con un imbuto a rubinetto, rettificai al solito e distillai. Cominciò a bollire a 40-50^0 e la temperatura salì gradatamente senza alcuna interruzione sino a 200-240^0. Nelle prime porzioni pare che ci sia cloroformio inalterato, tra 120 e 140^0 del clorobenzol.

Resta nel palloncino e nel tubo della distillazione un residuo solido di difenile.

La reazione sembra quindi molto complessa e deve essere studiata su grande quantità di materia, ciò ch'io mi riservo di fare.

I metodi indicati da Sandmeyer per la preparazione dei cloro, bromo, nitroderivati e dei nitrili sono abbastanza buoni, perciò non ho creduto utile insistere a ricercare se la coppia zinco-rame si potesse adoperare invece dei sali ramosi; e ciò sarebbe ora superfluo dopo il lavoro recentemente pubblicato da Gattermann sulla polvere di rame.

Soltanto, occorrendomi una certa quantità di β-bromonaftalina, volli ricercare se con i sali ramosi, o con la polvere di rame o con la coppia Zn-Cu si otteneva un rendimento migliore. Poichè con tutti i metodi conosciuti finora, se si eccettua quello descritto da Lellmann e Remy (1) se ne ottiene una quantità sparutissima.

(1) Berichte, 19, 810.

β-bromonaftalina

usando il bromuro ramoso.

Si sa che Sandmeyer non ha insegnato a preparare questo composto e che nelle identiche condizioni che egli adoperò per la bromobenzina si ottiene una quantità piccolissima di β-bromonaftalina. Lellmann e Remy son riusciti ad ottenerne il 31 $^0/_0$ facendo agire il bromuro di β-diazonaftalina sul bromuro ramoso.

Se invece del bromuro si fa agire il cloruro di β-diazonaftalina si ottiene pure β-bromonaftalina, ma con rendimento scarso (circa il 10 $^0/_0$).

β-bromonaftalina

usando la polvere di rame.

Gattermann , usando la polvere di rame, preparò soltanto la β-cloronaftalina con rendimento scarso (15 $^0/_0$), e anche per il bromobenzol ottenne il 22 $^0/_0$, mentre Sandmeyer il 58 $^0/_0$. Quegli fa però tutte le sue esperienze a freddo, e crede con vantaggio. Non concorde sempre con lui su ciò ho voluto usare la polvere di rame, ma a caldo e con un processo che differisce alquanto da quello di Gattermann, o riuscii ad ottenere circa il 48 $^0/_0$ di β-bromonaftalina.

Per preparare la soluzione di bromuro di β-diazonaftalina unii in un bicchiere cilindrico a pareti spesse gr. 14,3 di β-naftilammina, gr. 60 di HBr (d. 1,19) e gr. 50 di acqua e, dopo aver dibattuto per 5—10 min. la poltiglia per mezzo di un agitatore di vetro, la raffreddai ponendola sul miscuglio frigorifero di sale e neve e gettandovi pure dentro dei pezzettini di ghiaccio. Vi feci poscia cadere a goccia a goccia per mezzo di una buretta di Mohr gr. 7,3 di nitrito sodico disciolti in gr. 40 di acqua e frattanto agitava continuamente e con pezzi di ghiaccio conservava la temperatura al di sotto di 10°. Quando ebbi aggiunto tutto il nitrito sodico, la poltiglia s' era tutta disciolta; ma per ottenere una soluzione perfettamente limpida filtrai.

Mischiai quindi in un pallone gr. 36 di bromuro potassico disciolti in gr. 100 di acqua e gr. 30 di polvere di rame umida,

ed a questo miscuglio, riscaldato a 50-70^0 a bagno maria, aggiunsi direttamente a poco a poco la soluzione del diazo. Quando i due corpi venivano a contatto si formava tosto un precipitato giallo, che poi spariva. Chiusi il pallone con un turacciolo che portava una canna di vetro verticale, feci ricadere per un quarto d'ora e poscia distillai a vapor d'acqua. Passò tosto molta β-bromonaftalina, che, quando la distillazione era un po' lenta, si solidificava nella canna del refrigerante; ma bastava attivare un po' la distillazione per farla cadere fusa nel collettore.

Da un miscuglio di due parti di alcool ed una di acqua, riscaldando sino un po' al disopra del punto di fusione della sostanza, cristallizza in bellissime squamette incolori, madreperlacee, p. f. 54^0. Ne ottenni circa gr. 10, che corrisponde al 46-48 $^0/_0$ del rendimento teorico. Bisogna badare di far bene la diazotazione della β-naftilammina.

La polvere di rame fu preparata col metodo usato da Gattermann (1).

β-bromonoftalina

impiegando la coppia zinco-rame.

Il processo che ho seguito è identico a quello precedente. Quando venivano a contatto la soluzione del sale di diazo con quella del bromuro di potassio, che conteneva la coppia, si formava una colorazione rossa, che rimaneva persistente.

Ottenni gr. 1,5 di β-bromonaftalina; la maggior parte di bromuro di β-diazonaftalina si riduce di nuovo in β-naftilammina.

Il miglior rendimento si ha quindi con la polvere di rame nel modo com' io l' ho descritto. Per la coppia zinco-rame forse si deve modificare il processo.

Per conchiudere, la coppia zinco-rame, come i sali ramosi e la

(1) Berichte, l. c.

polvere di rame, ha un'influenza speciale sulle reazioni dei diazo, sopratutto sui composti organici; ma forse anche su quelli inorganici, e non si può stabilire a priori esattamente quale dei tre metodi sia da preferirsi, perchè nelle applicazioni può riuscire più utile ora l'uno ed ora l'altro.

Ma la coppia zinco-rame appunto per quest'azione sui composti organici forse potrà rendere altri servigi più importanti. Infatti, come ho accennato a proposito dell'azione del bromoformio, è da prevedersi che in questa specie di doppio scambio che avviene tra il sale di diazo e l'altro composto organico non siano tolti ad una molecola di questo corpo tutti i radicali negativi che contiene, e in questo caso si potrà avere un metodo semplice per preparare corpi sullo stesso tipo di sostituzione, ma con atomi diversi ovvero si formeranno corpi sostituiti delle serie non sature.

È un argomento questo che studierò in seguito.

Non emetterò ipotesi non fondate sul modo come possa influire la coppia Zn-Cu in queste reazioni.

Non potendo ammettere la semplice azione catalittica, non si può nemmeno completamente accettare il meccanismo di quello dei sali ramosi di Sandmeyer (1).

Infatti egli crede che si formi un corpo intermedio (che poi non è altro, a mio credere, che uno dei tanti sali doppi, di colorito giallo, alla cui formazione si prestano bene i sali dei diazocomposti) e la cui esistenza fu constatata da Lellmann e Remy (2) col $C_{10}H_7—N=N—Br . Cu_2Br_2$, e rappresenta il fenomeno con le seguenti due equazioni:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \\ \| \\ N \\ | \\ Cl \end{array} + \begin{array}{c} Cu\,Cl \\ | \\ Cu\,Cl \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ N—Cu\,Cl \\ | \\ N—Cu\,Cl \\ | \\ Cl \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \text{prodotto} \\ \\ \text{intermedio} \\ \\ \\ \end{array}$$

(1) Berichte, 17, 1633.
(2) Berichte 19, 810.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ N-\quad Cu\,Cl \\ | \\ N-\quad Cu\,Cl \\ | \\ Cl \end{array} = N_2 + \begin{array}{l} Cu\,Cl \\ | \\ Cu\,Cl \end{array} + C_6H_5 . Cl$$

Se così fosse, usando cloruro di diazobenzina e ioduro di metile o bromoformio distillato sulla calce si dovrebbe formare sempre clorobenzina. Credo invece che ammettendo il doppio scambio secondo le leggi della termochimica si possa dare una spiegazione più plausibile. Ma di questo parlerò in seguito.

III.

Il doppio scambio coi diazocomposti.

Poichè in parecchie reazioni coi diazo-sali si deve ammettere il doppio scambio, era importante fissare in quale senso questo può avvenire, per poi poter dire qualche cosa sulla preparazione dei composti fluorurati della benzina e naftalina e loro omologhi.

Per istudiare questa questione nel modo più semplice ho usato soltanto sali di diazo e sali alcalini, senza influenza di altri corpi, ed ecco sommariamente le esperienze fatte.

Bromobenzina
per l'azione del cloruro di diazobenzina sul bromuro potassico.

Facendo agire sopra una soluzione calda di gr. 24 di KBr (2 mol. in dgr.) in cc. 100 di H_2O, 1 molecola in dgr. di cloruro di diazobenzina, ottenni circa gr. 2 di bromobenzol; p. e. 154-156^0. Si formarono molta resina e pochissimo fenolo.

Si ottiene più semplicemente bromobenzol sciogliendo a caldo in poca acqua, in un pallone messo a ricadere, anilina, HCl, KBr (anche qui 2 equiv.) nei soliti rapporti quantitativi e facendovi agire a goccia a goccia per mezzo di un imbuto a rubinetto il nitrito potassico a caldo. Il rendimento è un po' maggiore.

Con quest'ultimo metodo si ottiene pure la β-bromonaftalina (circa gr. 1,5 da 14,5 di β-naftilammina).

Benzonitrile dall'anilina.

Nelle identiche condizioni che ho accennato per la prima esperienza sulla bromobenzina, se invece di bromuro di potassio si mette nel pallone cianuro di potassio e su questo si fa agire a caldo a goccia a goccia e con molta cura il sale di diazo, avviene una reazione molto violenta e si forma benzonitrile (gr. 1—1,5 da gr. 9 di anilina), p. e. 191°, che, bollito con potassa alcoolica si trasforma in acido benzoico, p. f. 120°.

Nitrobenzina dall' anilina.

Similmente, se si fa agire a caldo il cloruro di diazobenzina sul nitrito potassico, si forma nitrobenzina, che riconobbi facilmente all'odore caratteristico e perchè la soluzione eterea, trattata con un miscuglio a volnmi eguali di alcool ed acido solforico e poscia con pezzi di zinco, diede anilina, di cui constatai la formazione con le due reazioni del bicromato di potassio più acido solforico e dell'ipoclorito di calcio.

Azione del cloruro di sodio
sul bromuro di diazobenzina.

Le tre reazioni precedenti si possono esprimere con le seguenti semplici equazioni:

$$C_6H_5{-}N{=}N.Cl + KBr = C_6H_5Br + KCl + N_2$$
$$C_6H_5{-}N{=}N.Cl + KCN = C_6H_5.CN + KCl + N_2$$
$$C_6H_5{-}N{=}N.Cl + KNO_2 = C_6H_5.NO_2 + KCl + N_2$$

Nel primo membro di esse si vede che il radicale meno negativo si trova nel sale inorganico adoperato.

Volli studiare quindi se in senso inverso potesse avvenire il doppio scambio, e perciò ho versato in un pallone, adoperando grandi proporzioni, gr. 46,5 di anilina, gr. 212 di HBr (d. 1,35=2

equiv.), gr. 30 di NaCl cristallizzato (3 equiv., cioè 2 equiv. in eccesso) ed acqua distillata, e, dopo completa soluzione dell' insieme, ho aggiunto per mezzo di un imbuto a rubinetto gr. 42 di KNO_2 disciolti in circa cc. 100 di acqua. Il prodotto della reazione, distillato a vapor d'acqua, si disciolse quasi completamente nella potassa, lasciando un piccolo residuo, che, rettificato, cercai di distillare. Appena si sollevarono i primi vapori, il termometro salì rapidamente al di sopra di 135°. Raccolsi una piccolissima porzione bollente a 135-140° (circa 1 dgr.) ed una porzione un po' maggiore (circa 2 dgr.) tra 140-160°.

Questa era bromobenzina; —nella prima avrei voluto constatare col metodo di Errera (1), se ci fossero anche tracce di clorobenzina; ma il tubo in cui avevo messo la sostanza con l'ossido di calcio si ruppe.

La bromobenzina s'era formata per la presenza dei due equivalenti di HBr.

Questa esperienza se si mette in relazione con quanto hanno visto i Professori Paternò ed Oliveri (2) che cioè impiegando i solfati ed i nitrati dei diazocomposti e decomponendoli con acido fluoridrico a diverso grado di concentrazione non è possibile ottenere la fluorobenzina ed il fluorotoluene, ci mostra che per potere preparare per mezzo dei diazocomposti i prodotti di sostituzione degl'idrocarburi della serie aromatica occorre che al gruppo del diazo sia legato un radicale più negativo che quello che si trova nel sale inorgano con cui si vuole fare avvenire il doppio scambio, con eliminazione di Az_2.

È perciò che mentre parecchi composti fluorurati si son potuti preparare per mezzo dei diazoamidocomposti, e basta citare i bei lavori di Leuz (3), Schmitt e Gehren (4), Paternò ed Oliveri (5),

(1) Gazz. Chim. XVIII, 244.
(2) " 1882, 85.
(3) Berichte, 1879, 580.
(4) Journal pr. Ch. [2] I, p. 394.
(5) L. c.

Wallach ed Heusler (1), i soli composti fluorurati che si sono ottenuti senza passare per la trafila dei diazoamidocomposti sono l'α e la β-fluoronaftalina.

Gasiorowski e Wäyss (2) hanno visto che quando si riscalda cloruro di diazobenzina con un eccesso di acido cloridrico si forma clorobenzol insieme a fenol. Peratoner (3) nelle identiche condizioni dalla cumidina ricavò isopropilfenol e clorocumene. Io ottenni un discreto rendimento di clorobenzina assieme a fenol facendo cadere a caldo il nitrito potassico sopra un miscuglio di cloridrato di anilina con un eccesso di acido cloridrico concentrato. Questo risultato, che ebbi nel maggio dell'anno scorso, preparando la tesi per la laurea, mi fece sorgere l' idea, e ne feci un cenno al Prof. Paternò, che si potessero preparare con lo stesso metodo i derivati fluorurati.

Ma nel giugno di quell' anno comparve nei Berichte la pubblicazione di Ekbom e Mauzelius (4) sulle già dette α e β fluoronaftaline che effettuavano quella idea. Tuttavia ho tentato di preparare le fluoronitrobenzine para e meta, e per pigliar data pubblico i risultati ottenuti finora.

Azione dell' acido nitroso sulla paranitroanilina in soluzione nell' acido fluoridrico.

Sul dinitro-p-amidoazobenzol

$$NO_2 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right.$$

In una capsula di platino contenente circa 100 cc. di HFl (concentrazione 33-40 $^0/_0$) e messa a riscaldare sopra un bagno di sabbia versai gr. 13,8 di nitroanilina, agitando. Prima che fosse incominciata l'ebollizione la nitroanilina s'era completamente disciolta, comunicando alla soluzione un colorito rosso. Spensi allora la lampada e lasciando la capsula sul bagno di sabbia caldo vi versai per mezzo di una boccetta contagocce gr. 8,5 di nitrito potassico di-

(1) Annalen 243, 219.
(2) Berichte, 18, 337.
(3) Gazzetta chim. 16, 420.
(4) Berichte, XXII, 1846.

sciolto in gr. 40 di acqua, e frattanto agitava con una bacchetta di gomma indurita.

Compita la reazione lasciai raffreddare, poscia raccolsi sopra un filtro il precipitato che s'era deposto nel fondo della capsula, lo lavai sul filtro stesso con acqua allo scopo di eliminare l'HFl, facendo cadere le acque di lavaggio in un'altra capsula di platino. Il residuo sul filtro diminuì molto di volume e le acque di lavaggio filtrate si rappigliarono in una massa compatta, gialla, gelatinosa, di odore acuto di mandorle amare.

All' acido fluoridrico filtrato aggiunsi acqua e dopo un istante anche questo si rapprese in una massa gialla, gelatinosa. Siccome le due masse gialle fornivano la medesima sostanza, in una preparazione successiva le raccolsi assieme in un filtro, le lavai con acqua, che questa volta non trasportava nulla, lasciai disseccare all'aria e cristallizzai dall'alcool.

Cristallizza in piccoli cristalli gialli, giallo-rossastri e rosso-bruni, che assumono l'aspetto arborescente. La loro forma al microscopio non si presenta ben definita. Fondono a 210-215^0 decomponendosi parzialmente. Sono poco solubili in alcool, etere, benzina, cloroformio, molto più solubili nell' acido acetico, solubilissimi nella potassa e in tutti gl'idrati alcalini, dando alla soluzione una bellissima colorazione rossa, la cui intensità diminuisce col peso molecolare dell'alcali, diventa maggiore in soluzione alcoolica. Neutralizzando con un acido la soluzione diventa gialla, e ritorna rossa alcalinizzando.

Disseccata nel vuoto la sostanza, ne feci le combustioni:

I. gr. 0,1333 di sostanza fornirono gr. 0,2478 di CO_2 e gr. 0,0400 di acqua;

II. gr. 0,1947 di sost. fornirono gr. 0,3608 di CO_2 e gr. 0,0632 di H_2O;

III. gr. 0,1630 di sost. fornirono gr. 0,3012 di CO_2 e gr. 0,0550 di H_2O;

IV. gr. 0,0970 di sostanza fornirono cc. 20,5 di azoto alla temperatura di 14^0 e alla pressione di 747 mm.

Da questi risultati si trova per 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.
C	50,70	50,54	50,39	—
H	3,33	3,60	3,74	—
N	—	—	—	24,43
O	21,54	21,43	21,44	—

per $NO_2-C_6H_4-N=N-C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right.$ si calcola %:

C	50,17
H	3,14
N	24,39
O	22,30

Sembra quindi che si un dinitro-p-amidoazobenzol, quantunque nelle combustioni si ottenga costantemente un piccolo eccesso di carbonio.

Su questo corpo è da notare che un gruppo NH_2 non si trasforma in OH; ciò è un po' strano, tanto più che, svaporando le acque madri da cui s'era eliminata la massa gialla, gelatinosa, si ottiene un residuo di nitrofenol cristallizzato in fiocchi e che ricristallizzato dall' alcool e dal solfuro di carbonio si presenta in bellissimi aghi, p. f. 110°, solubilissimi nell'acqua. Con percloruro di ferro dà la reazione rossa caratteristica dei fenoli.

Mi resta a stabilire in qual posto nel nucleo della benzina si determini il legame. Poichè secondo la teoria del Kekule due isomeri si possono prevedere, uno ha per formola:

```
       C———————N = N———————C
     //  \               //  \
  HC      CH          HC      C.NH2
   |      ||           |      ||
  HC      CH     NO2.C        CH
     \\  /               \\  /
       C                   C
       |                   |
      NO2                  H
```

e l'altro:

```
       C———————N = N———————C
     //  \               //  \
  HC      CH     NO2.HC       CH
   |      ||           |      ||
  HC      CH          HC      C.NH2
     \\  /               \\  /
       C                  CH
       |                   |
      NO2                 NO2
```

Cioè rispetto all' NH_2 il primo nella posizione orto e il secondo nella posizione meta.

Si sapeva intanto finora che nella formazione degli azocomposti

il legame si stabiliva nella posizione para, e che perciò i corpi in cui questo posto era occupato non hanno dato finora gli azocomposti relativi. Infatti Hofmann ottenne l'azo-amidocorpo dall'o- e m-toluidina e non dalla para; similmente il p-diazotoluol forma con l'o-e m-toluidina facilmente gli amidoazoderivati, non ne forma però con la p-toluidina.

Sarebbe questo mio il primo caso in cui, pur essendo occupato il posto para, si forma l'azocomposto. Perciò di questo corpo importante mi occuperò più a lungo in altra memoria, e continuerò intanto le ricerche in questo senso.

Bisogna notare che se dopo aver fatto agire il nitrito potassico e lasciato raffreddare, invece di filtrare si neutralizza l'eccesso di acido fluoridrico con carbonato sodico e si distilla a vapor d' acqua, nulla passa e nel pallone della distillazione si formano nettamente due strati, uno inferiore, di consistenza poltacea, di color giallo-sporco, l' altro superiore liquido e limpido. Con l' etere si estrae una piccola quantità di sostanza, che presenta i caratteri già descritti per il dinitro-p-amidoazobenzol.

Se la soluzione di acido fluoridrico è diluita si forma nelle identiche condizioni soltanto nitrofenol e non si ha quindi con l'acqua il rappigliamento in massa che ho descritto.

Azione dell' acido nitroso sulla metanitroanilina in soluzione nell' ac. fluoridrico.

Sul dinitro-m-amidoazobenzol

$$NO_2—C_6H_4—N=N—C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \end{array} \right.$$

Sulla metanitroanilina ho ripetuto l'esperienza nelle stesse condizioni che per la paranitroanilina. La soluzione di HFl conteneva pure circa il 40 $^0/_0$ di acido.

La metanitroanilina non si discioglie completamente nell' HFl, anche usando di questo una quantità maggiore di 100 cc. e riscaldando fin quasi all' ebollizione. Sulla poltiglia bianca lattiginosa non molto densa ho versato il nitrito potassico a goccia a

goccia. Dopo il raffreddamento il deposito assumeva una forma cristallina. Filtrai e lavai il residuo sul filtro con acqua ; anche qui l'acqua di lavaggio dapprima limpida, dopo un certo tempo, però maggiore che pel composto para , diventava lattiginosa e comparivano poscia dei fiocchi bianchi, delle larghe falde; ma non si aveva sia nelle acque di lavaggio che nella soluzione fluoridrica, filtrata e decomposta con molta acqua, un rappigliamento in massa compatta, come pel composto para.

Dopo un certo tempo raccolsi sopra un filtro quei fiocchi, li lavai con acqua, che questa volta non trasportò nulla , e dopo averli fatto asciugare all'aria li cristallizzai prima dall'alcool ordinario , in cui non son molto solubili, e poscia dall'alcool assoluto, frazionando. Dalla prima porzione si depositarono piccoli cristalli rosso-bruni, la cui forma non si può nemmeno definire al microscopio , di apparenza subsferica. Se ne ottiene una piccolissima quantità, e fondono a 183-185^0.

Tutte le porzioni successive, che sono la massima parte, fornirono dei bellissimi cristalli lunghi, aggruppati fra di loro, molto più grandi, di colorito rosso-vivo splendente. Al microscopio si può riconoscere nettamente la loro forma di prismi retti a base quadrata. Il loro punto di fusione è alquanto più elevato: 193-195^0. Sono poco solubili in alcool, benzina, etere, cloroformio, sono solubilissimi nella potassa e in tutti gl' idrati alcalini dando alla soluzione una colorazione rossa , però non così intensa come pel composto para. Anch' essa diventa gialla con gli acidi e ritorna rossa con gli alcali.

Ricristallizzate queste due porzioni dall' alcool assoluto, conservano i loro caratteri morfologici e il diverso punto di fusione.

Sul filtro rimane fluoridrato di metanitroanilina, che dall' alcool, in cui è solubilissimo, cristallizza in fiocchi molto leggieri, p. f. 185-190^0, e piccola quantità di sostanza di forma cristallina non ben definita, che si riesce a separare completamente sia per il peso molto superiore, poichè i fiocchi si possono decantare con l' alcool in cui son sospesi , e restano nel fondo del bicchiere gli altri cristalli rosso bruni; sia per la solubilità, poichè i fiocchi son più solubili nell' alcool dei cristalli rosso-bruni; questi poi lo son più dei prismi.

Svaporando a bagno maria le acque madri si ottiene pochissima

resina, da cui per mezzo del solfuro di carbonio si ottiene una piccolissima quantità di cristalli aggruppati a rosoni.

Analisi della sostanza cristallizzata in prismi a base quadrata:

I. gr. 0,1896 di sostanza diedero gr. 0,3512 di CO_2 e gr. 0,0547 di H_2O;

II. gr. 0,1738 di sostanza diedero cc. 36,5 di azoto alla pressione di mm. 758 ed alla temperatura di 18⁰.

	trovato %	calcolato per $NO_2—C_6H_4—N{=}N—C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}\right.$
C	50,51	50,17
H	3,20	3,14
N	24,16	24,39
O	22,13	22,30

È quindi un dinitro-m-amidoazobenzol.

Esso con cloruro di acetile, in cui è solubile, fornisce un composto dal p. f. 145⁰, che ancora non ho analizzato.

Analisi della sostanza di forma cristallina non definita:

gr. 0,1748 di sostanza diedero gr. 0,3270 di CO_2 e gr. 0,0618 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $NO_2—C_6H_4—N{=}N—C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}\right.$
C	51,01	50,17
H	3,92	3,14

Poichè si ottiene circa l'1 % in più di carbonio, fo le mie riserve se esso sia un altro dinitro-m-amidoazobenzol.

Secondo la teoria del Kekulé di questi composti se ne possono prevedere quattro isomeri, poichè il legame nel secondo nucleo della benzina può stabilirsi nella posizione che può considerarsi come orto sia rispetto all'NO_2 che all'NH_2, ovvero nelle posizioni orto, meta e para rispetto all'NH_2 soltanto. Ciò che si vede nella seguente espressione:

```
              CH                              NH2
                                               C
        HC ⁄     \ C — N = N ........ C ⁄    \ C
         |        ||          \     (H) |     || (H)
         |        ||           \        |     ||
        HC \     ⁄ CH            C      |     C NO2
              C                 (H) \   ⁄
              ·                    ........C
             NO2                          (H)
```

Di questi quattro isomeri se ne conosceva finora soltanto uno, preparato da Hallmann (1) trattando una soluzione alcoolica di m-nitroanilina con 1 molecola di acido nitrico e 1 molecola di nitrito potassico. Differisce dai due che io ora ho descritto perchè si presenta, cristallizzata dall'alcool, in polvere giallo-chiara e fonde decomponendosi a 175-176°.

Dei due isomeri ch'io ho descritto spero poterne preparare una buona quantità per stabilirne la costituzione.

Se la concentrazione dell'acido fluoridrico raggiunge circa il 50 %, la metanitroanilina si scioglie a caldo nell' acido e si trasforma quasi completamente negli azocomposti che ho descritto.

Io continuo le mie ricerche sui composti fluorurati, adoperando soluzioni di acido fluoridrico più concentrate.

Conclusioni.

Io credo che da tutte le esperienze precedenti, comprese quelle sulla coppia zinco-rame, ed anche dai risultati ottenuti da Sandmeyer e Gattermann si possa ricavare in generale che due condizioni si prestano specialmente per le reazioni coi diazocomposti: la prima è che i sali dei diazo ed i sali inorganici impiegati siano della stessa natura; la seconda che al radicale del diazo sia legato un radicale più elettronegativo che quello che si trova nel sale inorganico con cui si vuol fare avvenire il doppio scambio, eliminando l'Az_2.

La spiegazione non è semplice e bisogna ricorrere in parte a delle ipotesi.

Nel primo caso, rammentando le analogie che corrono tra la materia allo stato gassoso e quella allo stato di soluzione si può pensare che avvenga qualche cosa di simile che nella dissociazione dei composti instabili: essa viene arrestata in presenza di uno dei prodotti nei quali questi corpi si scinderebbero. Le reazioni diventano quindi meno tumultuose, e da ciò la formazione dei sali doppi ed il buon rendimento, schivando la resina.

(1) Berichte IX, 389.

Ma anche in quest'ordine di reazioni ha importanza, per quel che dirò in seguito, lo stato di diluizione.

Nel secondo caso si formano pure i derivati di sostitutione degl'idrocarburi; ma appunto per la serie dei fenomeni che avvengono nel doppio scambio fra corpi così instabili, si ha formazione di resina. E che il doppio scambio possa avvenire soltanto in quel senso ce lo dimostrano, oltre alle reazioni che io ho esposte, quelle con HI, HBr, H_2S, considerati come sali d' idrogeno, e poi con H_2O . . . . .

I dati termochimici che conosciamo, quantunque non ci misurino finora con esattezza l'affinità degli elimenti, perchè non determinati in modo assoluto, ci danno tuttavia abbastanza spiegazione dei risultati sperimentali.

Sui diazocomposti, per quanto io sappia, si ha soltanto uno studio incompleto di Berthelot e Vieille (1) sul calore di formazione del nitrato di diazobenzol, in cui a priori dalla natura degli elementi calcolano che esso è un composto endotermico:

$$(C_6 \,,\, H_5 \,,\, Az_3 \,,\, O_3) = -\ \text{cal}\ 47{,}4.$$

Nulla poi si conosce sui diazoamido-composti molto più stabili.

Per gli acidi iodidrico, bromidrico, cloridrico e fluoridrico sappiamo che la loro stabilità va successivamente crescendo e il loro calore di formazione in soluzione nell'acqua è:

H , I , Aq) = cal. 13,2 = (cal.— 6 (H, I)+19,2 (HI, Aq)
(H , Br, Aq) = „ 28,3 = („ + 8,4 (H,Br)+19,9 (HBr,Aq)
(H , Cl, Aq) = „ 39,3 = („ 22 (H,Cl)+17,3 (HCl,Aq) (2)
(H , Fl, Aq) = „ 49,4 = („ 37,6 (H,Fl)+11,8 (HFl,Aq) (3)

Per scindere quindi le loro molecole si richiede una quantità di calore successivamente più grande.

Ma nelle reazioui coi diazo prima che noi avessimo fornito tutta l'energia necessaria per decomporre queste molecole, i sali dei

(1) Comptes Rendus 1881, 1074.
(2) Thomsen—Thermochemische Untersuchungen II, 37.
(3) Comptes Rendus 1889, 209.

diazo si saranno decomposti, sprigionando quella quantità di calore che avevano assorbito nella formazione, ed i loro radicali rimasti liberi si combineranno secondo la legge del massimo sviluppo di calore.

E poichè si opera in soluzione acquosa, anche di questo fattore si deve tener conto:

$$(H_2 , O) \text{ liquida} = 68,3 \ (1)$$

e per quantità equivalenti con gl'idracidi degli alogeni:

$$\frac{68,3}{2} = \text{cal. } 34,3$$

Se per semplificare il ragionamento si considera invece del nitrato il cloruro di diazobenzina si vede che l' atomo di cloro, rimasto libero, andrà a togliere l'H all' HI, perchè si ha uno sviluppo di

$$\text{cal. } 39,3 - 13,2 = \text{cal. } 26,1 \quad ,$$

l'atomo di iodio, rimasto libero, si legherà al radicale fenico e la reaziono andrà quasi esclusivamente in questo senso. Similmente avverrà con l'HBr, perchè si ha uno sviluppo di

$$39,3 - 29,3 = \text{cal. } 11,0$$

Però per la presenza dell'acqua in eccesso, il cui calore di formazione differisce poco da quello dell'HBr, il Cl toglierà H anche a quest'ultima, e assieme alla bromobenzina si formerà fenolo.

Ma con l'acido fluoridrico mutano le condizioni termochimiche: affichè il Cl tolga H ad HFl occorre un assorbimento di

$$- 49.3 + 39,3 = - \text{cal. } 10,1.$$

La reazione quindi non può avvenire in questo senso, la presenza dell'HFl non eserciterà alcuna influenza per la sua stabilità e si formerà esclusivamente fenolo.

(1) Thomsen, op. cit. II, 52.

Il calore di formazione dunque ci spiega abbastanza bene la superiorità chimica, per usare l'espressione di Berthelot, del fluoro e dell'acido fluoridrico.

Ciò che si è detto per gli acidi si potrebbe analogamente ripetere per tutti i sali, cosa ch'io tralascio, interessandomi di fermarmi sui composti organici.

In presenza della coppia zinco-rame l'ioduro di metile reagisce col cloruro di diazobenzina più nettamente del bromoformio e questo molto meglio del cloroformio.

Se si considerano questi corpi come i sali alogenati dei radicali alcoolici, la questione diventa la stessa che per gli acidi e i sali inorganici qualunque sia poi l' azione della coppia. Infatti si sa che il calore di formazione è più grande per i derivati col cloro che per i corrispondenti col bromo, ed è più grande per questi che per i composti con l'iodio; e che, essendo la differenza del calore di formazione per i vari radicali quasi costante (per un atomo di aloide tra cloruri e bromuri è circa cal. 7,46 e tra cloruri e ioduri cal. 19,38) (1) l' affinità del carbonio per gli alogeni viene data dalle seguenti quantità di calore :

Cl = cal. 13,36
Br = „ 5,92
I = „ 5,90

Questi dati ci spiegano perchè in presenza della coppia zinco-rame si ottiene un rendimento buono di iodobenzina, un rendimento inferiore di bromobenzina mentre poi è scarso in clorobenzina e la reazione col cloroformio è molto complessa.

Palermo. Istituto chimico dell'Università, luglio 1890.

---

(1) Thomsen, op. cit. IV, p. 280 e seg.

Nuovo modo di formazione dell'anidride benzoica;

di GAETANO MINUNNI e LUIGI CABERTI.

Lo studio dell'aziono di composti inorganici e specialmente dei nitrati, dei carbonati e degli ossidi di metalli pesanti sui cloruri degli acidi organici ha formato spesso oggetto d' interessanti ricerche, fra cui meritano speciale menzione quelle di Br. Lachowicz; riguardo ai risultati di queste ricerche rimandiamo il lettore alle memorie originali (1).

Non avendo trovato nella letteratura nessuna indicazione sul comportamento dei cloruri acidi coi nitriti alcalini, credemmo interessante istituire delle esperienze in proposito ed in questa nota ci proponiamo di descrivere brevemente i risultati ottenuti.

Studiammo anzitutto l'azione dei nitriti di potassio e di sodio sul cloruro di benzoile; nel mescolare gl' ingredienti avviene immediatamente una reazione energica che si manifesta con innalzamento di temperatura e sviluppo di vapori nitrosi. Versando dopo qualche tempo in acqua il prodotto della reazione, precipitò un olio denso biancastro che fu estratto con etere dopo aver decomposto a temperatura ordinaria con carbonato sodico il cloruro di benzoile rimasto inalterato.

La sostanza oleosa cristallizzava dall' etere sotto forma di cristalli rombici fusibili a 42-42^{0},5 e fu ricosciuta per anidride benzoica.

Por avere un rendimento massimo ci sembra necessario operare nel modo seguente.

Si riscalda a b. m. per circa 12 ore un miscuglio di 50 gr. di cloruro di benzoile distillato di fresco e di gr. 150 di nitrito sodico fuso e polverizzato; l'odore del cloruro di benzoile scompare completamente.

La necessità di operare con nitrito preventivamente fuso esclude l'impiego del nitrito potassico, perchè questa sostanza dopo la fusione si rapprende in una massa compatta che è impossibile polverizzare.

(1) Berichte ecc. t. 17, p. 1281 e t. 18, p. 2990.

Compita la reazione si estrae l'anidride benzoica con etere assoluto, e per separarla dalle tracce di acido benzoico, la cui formazione è inevitabile, si lava rapidamente con una soluzione molto diluita di carbonato sodico e poi con acqua distillata. Il prodotto grezzo è sufficientemente puro; seccato nel vuoto fondeva a 42-43°. La trasformazione in acido benzoico (punto di fusione 121°) è istantanea se si riscalda l' anidride leggermente con una soluzione di potassa caustica al 50 %.

Da 50 gr. di cloruro di benzoile si ottennero in media gr. 30 di anidride benzoica; il rendimento è quindi del 74 %.

Per l' azione del cloruro di acetile sul nitrito sodico abbiamo ottenuto anche dell'anidride acetica, ma con un rendimento scarsissimo, perchè nel riscaldare a b. m. il miscuglio di cloruro e nitrito la massa si resinificò assumendo un colore bruno intenso.

Sarebbe stato nostro desiderio continuare queste ricerche ed estenderle ai cloruri degli acidi bibasici, ma la mancanza di materiale ce lo impedì.

La reazione fra il cloruro di benzoile ed il nitrito sodico avviene nel senso indicato dall'equazione seguente:

$$2C_6H_5COCl + 2NaNO_2 = (C_6H_5CO)_2O + 2NaCl + N_2O_3$$

Nelle condizioni in cui si opera l'anidride nitrosa non potendo esistere si scinde in ossido d'azoto ed ipoazotide.

La reazione da noi osservata ha molta analogia con quella che avviene fra i cloruri acidi ed i nitrati, osservata dal Lachowicz e sulla quale si basa un metodo generale semplice ed economico per preparare le anidridi degli acidi organici.

Palermo. Istituto chimico dell'Università.

Ricerche sulla costituzione dei derivati ammidici dell'idrossilammina;

di GAETANO MINUNNI.

1ª Comunicazione.

(*Giunta il 30 luglio 1890*).

Costituzione dell'acido benzidrossamico.

Le ricerche di W. Lossen, iniziate sin dal 1872, hanno provato che i tre atomi d'idrogeno dell'idrossilammina possono essere rimpiazzati successivamente dai radicali degli acidi aromatici. Si ottengono in tal modo tre serie di composti corrispondenti alle formole generali seguenti :

$$NOH_2(R)\ ,\ NOH(R)_2\ ,\ NO(R)_3$$

Tanto i composti monosostituiti, quanto quelli bisostituiti sono dei veri acidi; i derivati trisostituiti sono invece dei corpi del tutto indifferenti. Estese ricerche furono fatte finora specialmente sui composti appartenenti alla serie dell'acido benzoico ed a quella dell'acido anisico.

Questi derivati ammidici dell' idrossilammina costituiscono una classe di sostanze di un interesse affatto speciale per i casi di isomeria che essi presentano. Nel corso delle sue ricerche Lossen trovò che il numero dei comp osti trisostituiti $NO(R)_3$ e degli eter corrispondenti alle formole $NOH(R')(R)$ ed $NO(R')(R)_2$, in cui R' rappresenta il radicale alcoolico, è maggiore di quello previsto dalle attuali teorie di struttura.

Lossen ha diviso gli isomeri in questione in due classi, di cui la prima comprende i così detti isomeri fisici, per i quali fu nettamente constatata una diversità nelle sole proprietà fisiche, mentre dal comportamento chimico si sarebbe indotti ad attribuir loro una struttura identica; a questa classe appartengono, per esempio, le tre tribenzidrossilammine $NO(COC_6H_5)_3$ ed altri derivati isomeri a radicali misti dalla formola generale $NO(R)_3$, questi composti si

formano sempre contemporaneamente nella stessa preparazione. Lo stesso Lossen ammette però che l'identità di struttura di questi derivati non è stata ancora provata in modo evidente, e promette nuovi studii tendenti a risolvere sperimentalmente il problema.

Altri derivati ammidici isomeri, anch' essi a radicali misti, si formano in preparazioni diverse quando si muta l' ordine con cui s'introducono i radicali nella molecola dell' idrossilammina; così introducendo dapprima due benzoili e poi un anisile si ottiene un composto diverso da quello che si forma quando s'introduce dapprima un benzoile, poi un anisile ed in ultimo un secondo benzoile. Queste sostanze che costituiscono la seconda classe di isomeri, hanno, secondo Lossen, una struttura chimica diversa, rappresentano perciò delle combinazioni metamere.

Questi casi di metameria si possono spiegare in modo semplicissimo ammettendo per l' acido benzidrossamico la costituzione espressa dalla formola: $C_6H_5C(OH):NOH$, invece dell' altra corrispondente alla vecchia formula: $C_6H_5CONHOH$. Cito un esempio per chiarire meglio il concetto di Lossen: nell'idrossilammina

NHHOH
 1 2 3

rimpiazziamo gli atomi d'idrogeno (1) e (3) col benzoile e quello (2) con l'anisile; otteniamo così il composto $N(COC_6H_5)(COC_7H_7O)O(COC_6H_5)$; introducendo invece nel posto (1) l'anisile e nei posti (2) e (3) il benzoile, si giunge al derivato $N(COC_7H_7O)(COC_6H_5)O(COC_6H_5)$. Ammesso che fra le valenze dell'azoto non esista alcuna differenza, i due derivati trisostituiti dovrebbero essere identici, ma ciò non è; essi sono diversi fra di loro ed ognuno di essi è diverso dall'altro derivato $N(COC_6H_5)(COC_6H_5)O(COC_7H_7O)$ che contiene l' anisile al posto (3). Ecco quindi dei casi di isomeria di cui le teorie attuali non possono darci la spiegazione.

Supponiamo ora di avere dimostrato che l'acido benzidrossamico e l' acido anisidrossamico siano dei composti benzenilici costituiti secondo le formolo

$$C_6H_5C(OH):NOH \quad e \quad C_7H_7O.C(OH):NOH$$

allora la diversità delle tre sostanze in questione si spiega facil-

mente colle attuali teorie di struttura, come risulta dalle seguenti formole :

$$C_6H_5C(OCOC_7H_7O) : NO(COC_6H_5)$$
$$C_6H_5C(OCOC_6H_5) : NO(COC_7H_7O)$$
$$C_7H_7OC(OCOC_6H_5) : NO(COC_6H_5)$$

Secondo queste formole le tre sostanze avrebbero una struttura differente, e questa sarebbe appunto la causa della loro diversità. In modo analogo Lossen ha spiegato altri casi di metameria basandosi sulla formola benzenilica dell'acido benzidrossamico. Fra questa sostanza e gli altri derivati ammidici dell' idrossilammina esiste quindi un legame molto intimo, ragion per cui il problema della costituzione dell'acido benzidrossamico acquista un'importanza affatto speciale.

Lossen afferma che le esperienze sue e dei suoi collaboratori hanno oramai risolto definitivamente questo problema nel senso che all' acido sia da attribuirsi la costituzione espressa dalla formola benzenilica $C_6H_5C(OH) : NOH$. Altri chimici invece considerano l'acido benzidrossamico come una ossibenzammide costituita secondo la formola $C_6H_5CONH(OH)$.

Come risulta da una nota preliminare pubblicata in questo periodico (1), io intrapresi l'anno scorso delle ricerche sul comportamento dell'acido benzidrossamico con la fenilidrazina convinto che detto comportamento avrebbe gettato nuova luce sulla questione. Per ragioni indipendenti dalla mia volontà io fui costretto, subito dopo la pubblicazione della nota preliminare, ad interrompere i lavori sperimentali e soltanto dopo otto mesi circa mi fu possibile riprendere le ricerche iniziate l'anno scorso. Comunicherò i nuovi risultati ottenuti nella prima parte di questa nota; nella seconda farò anzitutto un esame critico tanto degli argomenti di Lossen, quanto di quelli di F. Tiemann e P. Krüger, sostenitori questi ultimi della formola $C_6H_5CONHOH$, onde provare che i risultati delle ricerche di questi chimici, per quanto importanti, non sono tali da chiarire la natura chimica dell' acido benzidrossamico, ed in fine discuterò la questione, se questo acido possa essere consi-

(1) Gazzetta ecc. Vol. XIX, p. 623.

derato ancora come un composto benzenilico dopo le sue nuove reazioni da me osservate.

Parte sperimentale.

Comportamento dell' acido benzidrossamico con la fenilidrazina e con l'anilina (1).

I. Nella mia prima comunicazione ho mostrato che riscaldando a 130-140° un miscuglio di acido benzidrossamico e fenilidrazina libera in quantità equimolecolari si forma una sostanza bianca fusibile a 166°, che all'analisi aveva dato cifre che condussero alla formola empirica $C_{13}H_{12}N_2O$. La reazione era dunque avvenuta secondo l'equazione:

$$\underset{\text{acido benzidrossamico}}{C_7H_7NO_2} + \underset{\text{fenilidrazina}}{C_6H_8N_2} = C_{13}H_{12}N_2O + NH_2OH$$

Non avendo avuto il tempo di studiare il prodotto della reazione a me mancavano allora gli elementi necessarii per potere pronunciarmi con certezza sulla sua costituzione; tenendo conto però del fatto che le ultime ricerche di Lossen, pur non risolvendo definitivamente il problema, avevano reso molto probabile la formola benzenilica dell' acido benzidrossamico, io ero stato indotto ad ammettere che la sostanza ottenuta costituiva appunto una specie d'idrazone formatosi secondo la seguente equazione:

$$C_6H_5C(OH){:}NOH + H_2N.NHC_6H_5 = C_6H_5C(OH){:}N.NHC_6H_5 + NH_2OH$$

Intorno a questa questione non mancai però di fare ampia ri-

(1) Per preparare l' acido benzidrossamico mi sono servito esclusivamente del metodo di Lossen (v. Liebig's Annalen 161, p. 347) ed ottenni buoni risultati. Ultimamente A. Jeanrenaud (v. Berichte ecc. XXII, p. 1272) ha raccomandato un nuovo metodo che si basa sulla trasformazione del benzoato d' etile in acido benzidrossamico per l'azione dell'idrossilammina sotto l' influenza dell' alcoolato sodico. Io ho provato anche questo metodo, ma non ne rimasi molto soddisfatto. Operando secondo Lossen, si ottiene, è vero, un miscuglio di acido benzidrossamico e dibenzidrossamico; però questo non è un inconveniente così grave come crede il signor Jeanrenaud; è noto infatti che basta riscaldare alquanto l'acido dibenzidrossamico con idrato baritico per trasformarlo in benzidrossamato di bario; questa trasformazione si compie in pochi minuti.

serva; accennai anzi al proposito di tentare la trasformazione del composto ottenuto in un amidoidrazone $C_6H_5C(NH_2):N.NHC_6H_5$, e di vedere se l'identico composto si sarebbe formato per l'azione della fenilidrazina sulla benzenilamidossima; in questo caso la costituzione del composto $C_{13}H_{12}N_2O$ sarebbe stata dimostrata in modo evidente.

La riserva da me fatta era più che necessaria, poichè dalle ulteriori ricerche risultò che il prodotto della reazione fra la fenilidrazina e l'acido benzidrossamico non è altro che il derivato monobenzoilico della fenilidrazina, ottenuto per la prima volta da E. Fischer (1) per l'azione del cloruro di benzoile sulla fenilidrazina ed in seguito, quasi contemporaneamente, da G. Pellizzari (2) e da F. Just (3) per l'azione della fenilidrazina sulla benzammide. Le proprietà fisiche del mio preparato corrispondono completamente a quelle della benzoilfenilidrazina; le due sostanze fusero a 167-168°. Per escludere poi ogni dubbio sulla loro identità sottoposi il mio preparato al trattamento con joduro di metile seguendo le indicazioni di J. Tafel (4): ottenni così la monometilmonobenzoilfenilidrazina fusibile a 152-153°. A questo derivato metilico spetta secondo le esperienze di Tafel la costituzione espressa dalla formola:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CONH\,.\,\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

perchè riscaldata con acido cloridrico fornisce acido benzoico e metilfenilidrazina asimmetrica, donde si deduce per la benzoilfenilidrazina la costituzione $C_6H_5CO.NH.NH.C_6H_5$.

Interessandomi per ragioni che dirò in seguito, di vedere in qual modo l'acido benzidrossamico si sarebbe comportato con la fenilidrazina a temperatura più bassa, io riscaldai il miscuglio delle due sostanze a b. m.

La reazione avvenne con eguale energia e con forte sviluppo

(1) Annalen der Chemie t. 190, p. 125.
(2) Gazzetta chimica t. 16, p. 200.
(3) Berichte ecc. t. 19, p. 1201,
(4) Berichte ecc. t. 18, p. 1739.

di gas. Il miscuglio dapprima liquido si rapprese dopo qualche ora in una massa cristallina, che lavata con etere e cristallizzata dall'alcool acquoso, fondeva come quella ottenuta nelle precedenti preparazioni a 167-168°. Dall' etere di lavaggio si ottenne una piccola quantità di sostanza fusibile a 167°, il che prova che nell'azione della fenilidrazina sull'acido benzidrossamico, oltre ai prodotti gassosi provenienti dalla decomposizione dell' idrossilammina che si forma, si ottiene soltanto la monobenzoilfenilidrazina.

II. Questo risultato m'indusse a studiare il comportamento dell' acido benzidrossamico con altre basi aromatiche, sembrandomi oramai molto probabile la formazione dei corrispondenti derivati benzoilici delle ammine; con l' anilina si ottennero i risultati seguenti.

Il miscuglio di acido e di anilina, in quantità equimolecolari, fu riscaldato in un bagno d'acqua salata; non appena questo entra in ebollizione avviene una reazione energica col solito sviluppo di gas; impiegando 10 gr. di acido il liquido oleoso si rapprende dopo un'ora circa in una massa cristallina costituita da laminette. La reazione è allora finita; si lava il prodotto con etere, indi lo si cristallizza ripetutamente dall' alcool diluito bollente; si ottengono così delle laminette splendenti che all'analisi fornirono i risultati seguenti:

gr. 0,186 di sostanza diedero cc. 12,2 di azoto a 23° ed a 763 mm. di pressione.

Donde si calcola per cento parti:

Azoto	7,41

Queste cifre conducono alla formola della benzanilide che richiede per cento 7,10 di azoto. La sostanza fondeva a 160° che è il punto di fusione della benzanilide osservato da Wallach (1). Secondo Frankland il punto di fusione è 158° e secondo Hübner 163°; io preparai la benzanilide secondo le indicazioni di quest' ultimo, ed operando con gran quantità di sostanza e, cristallizzando dall' alcool assoluto bollente, ottenni un preparato che fondeva realmente

(1) Beilstein, Organ. Chemie II Bd., p. 741.

a 163° ; la lieve differenza è senza dubbio dovuta al fatto che operando su grandi masse si riesce più facilmente ad ottenere un prodotto completamente puro.

Discussione dei risultati.

Le reazioni dell'acido benzidrossamico sopradescritte, nella loro semplicità, sono di un certo interesse per la questione che ci occupa. Siccome le conseguenze che io dedurrò dai fatti osservati saranno diametralmente opposte a quelle, cui giunse il Lossen con le sue ultime ricerche su questo argomento, così mi sembra necessario di sottoporre anzitutto i metodi ed i principali argomenti di cui egli si è servito ad un breve esame critico col quale spero di poter dimostrare che la formola benzenilica dell' acido benzidrossamico e la metameria dei derivati trisostituiti a radicali misti non riposano su basi così solide come egli ammette.

Prima d'intraprendere la discussione devo però far menzione di di alcune esperienze di F. Tiemann e P. Krüger (1) con cui essi tentarono di confutare le idee di Lossen e di dimostrare che l'acido benzidrossamico è una ossibenzammide $C_6H_5CONH.OH$.

Trattando l'etere benzenilamidossimico $C_6H_5C(NH_2): NOC_2H_5$ con acido nitroso essi speravano di ottenere un composto $C_6H_5C(OH): NOC_2H_5$; se questa sostanza risultava identica al benzidrossamato etilico, la formola benzenilica di questo potevasi considerare come provata. Essi affermano che per l'azione dell'acido nitroso si forma una sostanza isomera del benzidrossamato etilico ; ma in realtà essi non hanno mai avuto per le mani nè hanno potuto analizzare questo preteso isomero; facendo agire il nitrito sodico sul cloridrato dell' etere benzenilamidossimico, essi non ottennero che un cloruro $C_6H_5C(Cl): NOC_2H_5$ che secondo loro si forma in virtù di queste reazioni :

$$\text{I. } C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOC_2H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HCl + NaNO_2 = C_6H_5C\begin{matrix}/\!\!/ NOC_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix} + NaCl + N_2 + H_2O$$

L'ossiderivato formatosi non è però , secondo Tiemann e Krü-

(1) Berichte ecc. t. 18, p. 727.

ger, stabile e si trasforma nel cloruro per l'azione dell' acido cloridrico.

$$\text{II. } C_6H_5C(OH):NOC_2H_5 + HCl = C_6H_5C(Cl):NOC_2H_5 + H_2O$$

E siccome il benzidrossamato etilico di Lossen non dà con acido cloridrico un tale cloruro, così l'etere non può essere identico all'ossicomposto $C_6H_5C(OH):NOC_2H_5$ formatosi nella prima fase della reazione e non può quindi avere la costituzione benzenilica. Per mostrare il valore di questa argomentazione basta applicarla, come fa il Lossen, all'azione del nitrito sodico sul solfato di anilina; in questa reazione si forma un composto C_6H_5OH; ora, siccome per l'azione dell'acido jodidrico sul prodotto della reazione fra nitrito sodico e solfato di anilina si forma jodobenzolo, che non si può ottenere per l'azione diretta dell'acido jodidrico sul fenolo, così il composto C_6H_5OH formatosi per l'azione del nitrito sull'anilina non dovrebbe essere identico col fenolo. Le esperienze fatte da Tiemann e Krüger per provare che l' acido benzidrossamico è costituito secondo la formola $C_6H_5CONHOH$ devono essere quindi considerate come un tentativo.

Uno dei principali argomenti addotti da Lossen in favore della formola benzenilica è l'esistenza dei casi di isomeria che presentano i derivati trisostituiti contenenti radicali misti ed aventi, secondo lui, una struttura differente (1); essi non contengono tre radicali acidi, ma soltanto due e la loro costituzione risulta chiara, se la si deduce basandosi sulla formola benzenilica degli acidi monoidrossamici.

A me sembra però che nessun fatto parla finora in modo evidente in favore della diversa struttura di questi isomeri.

Tutto quello che finora si sa su tali derivati si riferisce soltanto al modo di sdoppiarsi sotto l'influenza dell'acido cloridrico, della potassa o della temperatura elevata. Alcuni derivati danno nella maggior parte dei casi gli stessi prodotti di sdoppiamento e questi sono, sempre secondo Lossen, " gli isomeri fisici „; altri danno prodotti di sdoppiamento diversi, ma la diversità consiste semplicemente in questo che mentre da un derivato sotto l' influenza

(1) V. pag. 658 di questa nota.

dell'acido cloridrico o della potassa si stacca, per esempio, dapprima il benzoile, da un altro isomero invece si stacca prima l' anisile. Per gli sdoppiamenti con acido cloridrico vale la regola che il radicale che entra in ultimo è quello che si stacca pel primo; regole analoghe non si possono stabilire per gli sdoppiamenti con potassa, perchè in questi casi sull'uscita del radicale influisce non solo il modo con cui esso è unito, ma anche la sua natura.

Queste regolarità, anche se fossero generali, non proverebbero nulla riguardo alla struttura dei composti in questione, perchè potrebbero spiegarsi tanto in base alla formola benzenilica quanto in base all'altra formola $NO(R)_3$.

In molti casi poi lo sdoppiamento è più profondo; per l' azione della potassa possono sdoppiarsi due radicali acidi e per l' azione dell'acido cloridrico se ne possono sdoppiare persino tre, nel qual caso si formano tre molecole di acidi monocarbonici ed una molecola di idrossilammina. L'ultimo sdoppiamento si spiega facilmente con la formola $NO(R)_3$, mentre le formole di Lossen ci obbligano ad ammettere delle trasposizioni molecolari.

Il valore del metodo che si basa sugli sdoppiamenti in presenza dell' acqua, mi sembra perciò molto dubbio. Lossen lo segue per lo studio dei derivati bisostituiti e trisostituiti, ma lo crede insufficiente per stabilire la costituzione degli acidi monoidrossamici; infatti l' acido benzidrossamico si sdoppia con acido cloridrico in acido benzoico ed idrossilammina, e questo sdoppiamento è sempre possibile tanto se l'acido è costituito secondo la formola benzenilica, quanto se lo si considera come una ossibenzammide.

Per provare la formola benzenilica dell' acido benzidrossamico Lossen si serve delle sintesi dei suoi derivati etilici da composti benzenilici e delle trasformazioni di quelli in questi ultimi.

Esaminiamo alcune di queste reazioni.

Trattando l'etere benzimmidico con idrossilammina Lossen dice di avere ottenuto il così detto acido etilbenzidrossamico, il cui cloridrato dà per riscaldamento cloruro d' etile ed acido benzidrossamico; si hanno quindi le trasformazioni seguenti:

$$\text{I. } C_6H_5C(OC_2H_5):NH + NH_2OH.HCl = C_6H_5C(OC_2H_5):NOH + NH_4Cl$$
$$\text{II. } C_6H_5C(OC_2H_5):NOH.HCl = C_6H_5C(OH):NOH + C_2H_5Cl.$$

Pur ammettendo che l' etere benzimmidico sia realmente un com-

posto benzenilico e che si trasformi direttamente in acido etilbenzidrossamico, trasformazione messa in dubbio dal Pinner 1), noi non possiamo ritenere queste reazioni come una prova della formola benzenilica per la ragione che il cloridrato dell' etere benzimmidico riscaldato non dà, come osserva giustamente lo stesso Lossen, il composto $C_6H_5C(OH) : NH$, ma la benzammide; riscaldando il cloridrato dell' acido etilbenzidrossamico può quindi formarsi benissimo il composto $C_6H_5CONHOH$.

Riscaldando poi il cloridrato dell' etere benzeniletossimmidico $C_6H_5C(OC_2H_5) : NOC_2H_5$, Lossen lo trasforma in benzidrossamato etilico, indi realizza la reazione inversa, trasforma cioè questo etere in etere benzeniletossimmidico per l'azione del joduro d'etile e della potassa alcoolica.

Trattando poi il benzidrossamato d' etile con pentacloruro di fosforo, si ottiene un composto benzenilico, cioè il così detto cloruro benzeniletossimico $C_6H_5C(Cl) : NOC_2H_5$, la cui formazione però è spiegabile anche secondo la formola $C_6H_5CONHOC_2H_5$; infatti:

$$\text{I.}\quad N\begin{cases} OC_2H_5 \\ -CO \cdot C_6H_5 \\ H \end{cases} + PCl_5 = N\begin{cases} OC_2H_5 \\ -CCl_2C_6H_5 \\ H \end{cases} + POCl_3$$

$$\text{II.}\quad N\begin{cases} OC_2H_5 \\ -CCl_2C_6H_5 \\ H \end{cases} = N\begin{cases} OC_2H_5 \\ \| \\ C(Cl)C_6H_5 \end{cases} + HCl$$

Lo stesso cloruro si ottiene trattando l'etilbenzidrossamato etilico $C_6H_5C(OC_2H_5) : NOC_2H_5$ (= etere benzeniletossimmidico) con pentacloruro di fosforo; facendo agire l'ammoniaca alcoolica sull'acido etilbenzidrossamico $C_6H_5C(OC_2H_5)NOH$ si ottiene la benzenilamidossima $C_6H_5C(NH_2) : NOH$, e finalmente per una reazione analoga si riesce facilmente a trasformare l'etilbenzidrossamato etilico nell'etere della benzenilamidossima $C_6H_5C(NH_2) : NOC_2H_5$.

Io ammetto pienamente che tanto le trasformazioni di derivati dell' acido benzidrossamico in composti benzenilici, quanto quelle inverse, siano di una certa importanza per la costituzione di questi derivati; ma esse non possono essere considerate come prove evienti della formola benzenilica della sostanza madre, cioè dell' a-

(1) Berichte ecc. XVII, p. 1589.

cido benzidrossamico. Tutto ciò che oggi si sa sulle così dette trasposizioni molecolari c' impedisce di dedurre con troppa sicurezza la costituzione di una sostanza da quella dei suoi derivati, specialmente quando detta sostanza appartiene ad un dato gruppo di corpi che per la natura e per la disposizione degli atomi o gruppi costituenti si prestano in modo speciale alle trasformazioni.

Così, per citare un esempio recente, i chimici non sono ancora d'accordo sulla costituzione della β-benzaldossima, che secondo alcuni avrebbe una struttura identica a quella dell' ossima normale (α-ossima), mentre, secondo altri, sarebbe costituita secondo la formola:

$$C_6H_5CH\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ O\end{matrix}$$

quantunque finora si ammetta da tutti che all'etere benzilico della β-ossima spetta la costituzione espressa dalla formola (1):

$$C_6H_5CH\langle\begin{matrix}NC_7H_7\\ |\\ O\end{matrix}$$

Ma anche sulle trasformazioni dirette della sostanza in esame noi non possiamo basarci per stabilire con certezza la sua costituzione, quando i metodi seguiti si basano, come quelli di Lossen e di Tiemann, sull' impiego di agenti chimici la cui proprietà di provocare trasposizioni è messa oramai fuori di dubbio da numerosi fatti. Nel caso dell' impiego di agenti sulla cui capacità di provocare trasposizioni nulla si sa, noi non siamo naturalmente in grado di stabilire a priori se in una data reazione avvenga un'alterazione nell'ordinamento atomico oppur no.

La fiducia nei mezzi di cui ora la chimica organica dispone per determinare la costituzione dei corpi viene quindi scossa, ed il bisogno di nuovi e più sicuri metodi si fa sempre più vivo. Forse la fisico-chimica contribuirà colle sue scoperte alla soluzione dei

(1) Alla Direzione di questo periodico ho gia inviato un mio lavoro sperimentale sulle due benzaldossime, nonchè una memoria in cui ho tentato di provare, in base ad una nuova ipotesi, che per spiegare i casi d' isomeria che presentano le ossime non è necessario ricorrere alla stereochimica.

problemi di costituzione, quantunque il risultato dei tentativi finora fatti non sia, in verità, molto promettente (1).

Stando così le cose, io credo che nello stabilire la costituzione delle sostanze organiche si debba tener conto specialmente delle reazioni in cui si esclusero quelli agenti notoriamente atti a produrre alterazioni nell' ordinamento degli atomi, come sono ad esempio l' acqua, gli acidi, l' alcool, l' anidride acetica ecc., senza attribuire però neppure a dette reazioni un valore assoluto.

Considerando sotto i punti di vista suesposti le trasformazioni dell'acido benzidrossamico in benzoilfenilidrazina ed in benzanilide, trasformazioni avvenute in condizioni in cui secondo le attuali conoscenze una trasposizione molecolare non è probabile, io credo che esse parlino in favore della formola $C_6H_5CONHOH$ piuttosto che di quella benzenilica $C_6H_5C(OH):NOH$, perchè sono completamente analoghe a quelle che subiscono le ammidi sotto l'influenza degli stessi agenti e nelle identiche condizioni di esperienza. Ho già accennato alla trasformazione della benzammide in benzoilfenilidrazina; ma anche il comportamento dell'acido con l'anilina è perfettamente analogo a quello delle ammidi le quali, come è stato osservato parecchi anni fa da W. Kelbe (2) per l'azione delle ammine aromatiche si trasformano con sviluppo di ammoniaca in anilidi; questa reazione è generale.

L'acido benzidrossamico reagisce con la fenilidrazina e con l'anilina secondo le equazioni seguenti:

$$\text{I. } C_6H_5CONHOH + H_2N.NH.C_6H_5 = C_6H_5CONHNH.C_6H_5 + NH_2OH$$

$$\text{II. } C_6H_5CONHOH + H_2NC_6H_5 = C_6H_5CONHC_6H_5 + NH_2OH$$

e perciò, fino a prova contraria, esso deve essere considerato come una ossibenzammide e non già come un composto benzenilico.

Con ciò si spiega anche in modo semplicissimo la formazione dell' acido benzidrossamico per l' azione del cloruro di benzoile

(1) La storia delle teorie riguardanti la relazione fra il potere rifrangente e la costituzione chimica delle sostanze organiche insegni.

(2) Berichte ecc. t. 16, pag 1199.

sull' idrossilammina senza essere costretti a ricorrere, come fa il Lossen, a reazioni intermedie di natura affatto ipotetica.

Le conseguenze dedotte dalle mie ricerche fanno ora risorgere il problema della costituzione di tutti gli altri composti appartenenti al gruppo dei così detti " isomeri chimici ", aventi, secondo Lossen, una diversa struttura (1), problema che veniva considerato da alcuni come risolto in seguito al modo con cui Lossen aveva interpretato la struttura dell' acido benzidrossamico. Questo problema merita di essere studiato con cura ed assiduità, perchè di grande importanza; a me sembra che tutte le discussioni e le teorie riguardanti la stereochimica delle sostanze azotate si debbano considerare come premature, se prima non si stabilisce nettamente la struttura dei numerosi derivati ammidici dell'idrossilammina.

Resta ora a vedersi se il metodo da me seguito per l' acido benzidrossamico si potrà applicare anche ai derivati bisostituiti ed a quelli trisostituiti. Se, contrariamente a quanto afferma il Lossen, l'acido dibenzidrossamico, per esempio, contiene entrambi i radicali benzoilici inalterati, la reazione con la fenilidrazina può andare in due sensi secondo che si stacca un solo radicale acido oppure entrambi; nel primo caso si dovrebbe ottenere benzoilfenilidrazina ed acido benzidrossamico, nel secondo idrossilammina e dibenzoilfenilidrazina; in entrambi i casi si avranno però gli elementi per stabilire la costituzione dell'acido.

Con un derivato bisostituito a radicali misti, ad esempio l'acido anisbenzidrossamico sono possibili per l' azione della fenilidrazina le seguenti trasformazioni:

$$\text{I.}\quad N\begin{cases} C_8H_7O_2 \\ -C_7H_5O \\ OH \end{cases} + H_2N.NHC_6H_5 = (C_8H_7O_2)NH.NHC_6H_5 + N\begin{cases} H \\ -C_7H_5O \\ OH \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad N\begin{cases} C_8H_7O_2 \\ -C_7H_5O \\ OH \end{cases} + H_2N.NHC_6H_5 = (C_7H_5O)NH.NHC_6H_5 + N\begin{cases} C_8H_7O_2 \\ -H \\ OH \end{cases}$$

(1) V. p. 658 di questa nota.

$$\text{III. } N\begin{cases} C_8H_7O_2 \\ C_7H_5O \\ OH \end{cases} + H_2NNHC_6H_5 = \begin{matrix} C_7H_5O \\ C_8H_7O_2 \end{matrix}\Big\rangle NNHC_6H_5 + NH_2OH$$

supposto che l'atomo d'idrogeno del gruppo immidico della fenilidrazina non entri in reazione. In tutt' altro senso andrà la reazione se la costituzione dei derivati corrisponde alla formola benzenilica.

Concetti analoghi mi guideranno nello studio dei derivati trisostituiti e degli eteri degli acidi mono— e diidrossamici, nonchè degli altri isomeri che risultano per sostituzione di un atomo di idrogeno dell'acido benzidrossamico con un radicale alcoolico.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università.

Sul supposto isomero del bijoduro di acetilene;

di E. PATERNÒ ed A. PERATONER.

(*Giunta il 31 luglio 1890*).

In un precedente lavoro pubblicato l'anno passato (1) abbiamo studiato i cosidetti due bijoduri di acetilene trovati da Sabanejeff (2) ed abbiamo cercato di indagare se o pur no fossero isomeri e se per spiegare le loro formolo di costituzione si dovesse ricorrere alla rappresentazione nello spazio. E questo caso presentava tanto maggiore interesse, in quanto che sarebbe stato il più semplice di isomeria geometrica fra composti contenenti nella loro molecola un doppio legame tra atomi di carbonio.

Come risultato ricavammo da quello studio che se da un canto il comportamento chimico dei due joduri poteva dirsi identico rimanendo esclusa per uno di essi una formola, nella quale il jodio non fosse distribuito simmetricamente, d'altro canto la composizione centesimale del joduro liquido ed anche una determinazione del

(1) Gazz. Chim. XIX, p.
(2) Ann. d. Ch. 172, 122.

suo peso molecolare col metodo di Raoult non permisero di attribuirgli la composizione $C_2H_2I_2$, conducendoci piuttosto a quella di un corpo $C_2H_2I_2 + C_2H_2$, formola che abbiamo dato con tutta riserva non potendo allora dimostrarla.

Abbiamo perciò con un ulteriore studio voluto vedere anzitutto, se il joduro liquido corrispondesse nel suo comportamento a tale formola; diremo subito che essa fu presto rigettata, e che allora siamo venuti a stabilire per il joduro liquido la costituzione che dimostreremo più sotto. La quale se in qualche particolare ancora non può dirsi chiarita, ciò dipende dalle non lievi difficoltà sperimentali che si incontrano per la lunga preparazione ed il relativamente piccolo rendimento del joduro e per la facile alterazione che esso subisce già per l'azione dell'aria e della luce.

Azione dello zinco. — Abbiamo fatto agire lo zinco in polvere sul joduro liquido, poichè se questo corrispondeva alla formola $C_2H_2I_2 + C_2H_2$, lo zinco togliendo il jodio doveva far sviluppare un volume di acetilene quasi due volte maggiore di quello del bijoduro solido $C_2H_2I_2$. —I numeri ottenuti non confermano questo modo di vedere, hanno però, come dimostreremo, dell'importanza per stabilire la composizione del joduro liquido.

Dopo varii tentativi, non avendo ottenuto buoni risultati coll'azione dello zinco in tubi chiusi, abbiamo adottato il seguente metodo per ricavare dal joduro l'acetilene e per misurarlo. Il joduro veniva pesato in un tubo da saggio, poi aggiunto di circa 5 cc. di alcool e di polvere di zinco; indi si tappava il provino con un turacciolo, per il quale passava un tubo che portava il gas nella campanella a mercurio graduata. Per il joduro liquido si riscaldava leggermente fino alla fine della reazione, mentre per il joduro solido ciò non occorreva avvenendo la reazione spontaneamente ed in modo violento dopo breve tempo. Si riscaldava infine per far bollire l'alcool, distillarne una parte dentro la campanella, scacciare così tutti i gas contenuti nel tubo da saggio, e saturarli contemporaneamente con vapore d'alcool.

Assorbito l'acetilene con soluzione di cloruro ramoso ammoniacale, rimaneva un volume d'aria alquanto più piccolo di quello corrispondente nel tubo da saggio adoperato, e ciò per il fatto che una parte dell'ossigeno è anche essa assorbita dal cloruro ramoso ammoniacale. I numeri da noi ottenuti sono perciò un poco troppo elevati.

Per il calcolo si riduceva sempre il volume a 0^0 e 760^{mm} tenendo conto della tensione di vapore dell' alcool, alle due temperature di 16^0 e 26^0 alle quali si operò, rispettivamente uguale a 36^{mm} e 65^{mm}.

Densità dell'acetilene a 0^0 e 760^{mm} $D = 0,899$.

a) Joduro solido.

I. gr. 1,2745 di solido fornirono cc. 82,5 di acetilene a 16^0 e 759^{mm}; a 0^0 e 760^{mm} e privi di alcool = 74,2 cc.;

II. gr. 0,502 di sostanza diedero cc. 31 di acetilene a 16^0 e 759^{mm}. Privi di alcool a 0^0 e 760^{mm} = 27,9 cc.;

III. gr. 0,5085 di sostanza diedero cc. 44 di acetilene a 16^0 e 758^{mm}; privi di alcool a 0^0 e 760^{mm} = cc. 39,33.

IV. gr. 0,327 di sostanza diedero cc. 26 di acetilene a 16^0 e 758^{mm}; privi di alcool, a 0^0 e 760^{mm} = cc. 23,27.

Cioè per 100 parti:

	trovato				calcolato per $C_2H_2I_2$
	I.	II.	III.	IV.	
Acetilene	7,0	6,5	9,0	8,3	9,2

Come si vede i numeri trovati per il joduro solido si avvicinano notevolmente a quelli richiesti dalla teoria.

b) Joduro liquido.

I prodotti per queste esperienze provenivano da varie preparazioni e venivano adoperati quando erano ancora incolori cioè preparati di fresco.

I. gr. 1,3140 di liquido fornirono cc. 25,5 di acetilene a 16^0 e 758^{mm}; privi di alcool, a 0^0 e 760^{mm} = cc. 22,67;

II. gr. 1,5490 di sostanza diedero cc. 28 di acetilene a 16^0 e 758^{mm}; privi di alcool, a 0^0 e 760^{mm} = cc. 25,03;

III. gr. 0,793 fornirono cc. 17 di acetilene a 26^0 e 758^{mm}; privi d'alcool a 0^0 e 760^{mm} = cc. 14,07;

IV. gr. 0,789 di sostanza fornirono cc. 19 di acetilene a 26^0 e 757^{mm}; privi d'alcool a 0^0 e 760^{mm} = cc. 15,79;

V. gr. 0,827 fornirono cc. 19,5 di acetilene a 16^0 e 757^{mm}; privi di alcool, a 0^0 e 760^{mm} = cc. 17,57;

VI. gr. 0,934 fornirono cc. 27,6 di acetilene a 26^0 e 758^{mm}; privi di alcool, a 0^0 e 760^{mm} = cc. 22,8;

VII. gr. 0,639 diedero cc. 18,6 di acetilene a 26^0 e 759^{mm}; privi di alcool a 0^0 e 760^{mm} = cc. 15,52;

VIII. gr. 0,603 fornirono cc. 16,5 di acetilene a 26^0 e 759^{mm}: privi di alcool, a 0^0 e 760^{mm} = cc. 13,70;

IX. gr. 0,858 di sostanza diedero cc. 23 di acetilene a 26^0 e 758^{mm}; privi di alcool a 0^0 e 760^{mm} = cc. 19,92;

X. gr. 0,919 di sostanza diedero cc. 23,9 di acetilene a 26^0,5 e 758,25^{mm}; privi di alcool a 0^0 e 760^{mm} = cc. 19,73;

XI. gr. 1,100 diedero cc. 28,5 di acetilene a 26^0,5 e 758,5^{mm}; privi di alcool a 0^0 e 760^{mm} = cc. 23,63.

Cioè su 100 parti:

	trovato											calcolato per	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	$C_2H_2I_2$	$C_4H_4I_2$
Acet.:	2,0	1,87	2,05	2,32	2,4	2,8	2,8	2,6	2,6	2,48	2,49	9,2	15,69

Questo risultato così differente da quello che ci attendevamo poteva dipendere effettivamente da una composizione differente del joduro liquido, poteva però provenire anche da un'azione incompleta della polvere di zinco. Per togliere su ciò ogni dubbio abbiamo determinato la quantità di jodio che dallo zinco veniva tolto al joduro liquido.

Il miscuglio di joduro, alcool e zinco veniva rinchiuso in tubo a pareti resistenti e riscaldato a b. m., indi si versava tutto in un bicchiere, si portava in soluzione con acido nitrico molto diluito ed SO_2, si filtrava due volte per filtro bagnato e si precipitava con $AgNO_3$.

Contenendo la nostra polvere di zinco tracce di cloruri che non venivano eliminati con lunghi lavaggi d'acqua, ci trovammo obbligati di trattare il joduro d'argento con ammoniaca concentrata, ed avremmo perciò preferito di adoperare l'argento molecolare puro, ma questo non potè essere impiegato per la lentezza, con cui reagiva sul joduro di acetilene, sia facendo svolgere assai poco acetilene (0,5 $^0/_0$ in media), sia togliendo incompletamente il jodio (in un' esperienza 49,5 $^0/_0$).

I. Riscaldamento del tubo protratto per 1 ora.

gr. 0,4312 di joduro liquido fornirono gr. 0,5487 di joduro d'argento e gr. 0,0036 di argento metallico.

II. Riscaldamento del tubo per 3 ore.

gr. 0,5411 di sostanza fornirono gr. 0,7536 di joduro d'argento e gr. 0,0020 di argento metallico.

Cioè su cento parti:

	tolto dallo zinco		contenuto nel joduro impiegato
	I.	II.	
Jodio	69,7	75,7	79,90

Con un riscaldamento prolungato del miscuglio di joduro d'acetilene, polvere di zinco ed alcool si riesce dunque a togliere al joduro quasi tutto il jodio, e il piccolo rendimento in acetilene non potrà perciò essere attribuito all'azione incompleta dello zinco.

Formazione del joduro solido dal liquido. Nella nostra memoria sui bijoduri di acetilene abbiamo detto che il joduro liquido si trasforma in joduro solido, sia quando è messo a ricadere con acqua, sia quando si distilla più volte col vapore. Dopo le esperienze soprariferite con la polvere di zinco, nelle quali ottenemmo così piccola quantità di acetilene, abbiamo voluto determinare la quantità di joduro solido che si ottiene dal liquido.

Mettendo a ricadere con acqua il joduro liquido, in un tempo più o meno lungo, secondo la quantità di sostanza impiegata (2-5 giorni), il joduro è completamente sparito, l'acqua è fortemente colorata dal jodio e, dopo raffreddamento, vi si scorge il joduro solido. Rendendo con idrato potassico leggermente alcalino il contenuto del pallone e distillando poi col vapor d'acqua, si ottiene il joduro solido puro, che si spreme tra carte e può così essere pesato. Con prodotti di diverse preparazioni abbiamo fatto le seguenti determinazioni.

I. gr. 1,068 di joduro liquido fornirono gr. 0,204 di joduro solido;

II. gr. 4,021 di joduro liquido diedero gr. 0,844 di joduro solido;

III. gr. 2,618 di joduro liquido diedero gr. 0,576 di joduro solido.

Cioè su cento parti:

	I.	II.	III.
Joduro solido ricavato:	19	21	22

Il joduro liquido dunque non si trasforma completamente in

solido, ma ne fornisce in media il solo 20 %; degli altri prodotti di trasformazione del joduro liquido, ottenuti per l' azione dell'acqua, diremo più sotto. Per ora ci basta far notare che la quantità di joduro solido che si forma dal liquido, corrisponde perfettamente alla quantità di acetilene ottenuto per l' azione della polvere di zinco sul joduro liquido.

Infatti se calcoliamo l'acetilene che si dovrebbe svolgere dalle quantità di joduro solido ricavate I, II, III, esso ammonta all'1,8 — 1,93 — 2,02 % mentre dal joduro liquido noi ottenevamo in media 2 % di acetilene. Epperò l'acetilene ottenuto per l'azione dello zinco dal joduro liquido, proviene dal joduro solido contenuto nel primo o da esso formatosi.

Nuove preparazioni di joduro liquido, analisi e formola. Le analisi del joduro liquido di acetilene che riportammo nella precedente memoria in verità non erano molto concordanti; abbiamo quindi eseguito un gran numero di analisi, sempre su prodotti di differenti preparazioni, onde vedere se la composizione variasse di molto. E per essere nelle medesime condizioni di esperienza avremmo voluto impiegare solamente il joduro preparato di fresco, quando cioè era ancora appena colorato in giallognolo, ma la grande alterabilità del prodotto non ce lo ha sempre permesso.

Prima però ci siamo voluti assicurare quali fossero le condizioni più opportune per la formazione del joduro e da quali dei prodotti impiegati nella preparazione esso prendesse origine. A tale scopo abbiamo fatto reagire nell'apparecchio agitatore:

1) Joduro solido, alcool ed acetilene (per 60 ore, 15 giorni),

2) Acido jodico, alcool ed acetilene (30 ore, 6 giorni),

3) Acido jodico, jodio ed alcool da soli (60 ore, 15 giorni) senza poter ottenere il joduro liquido. Questo si forma solamente, come già abbiamo detto altre volte, in piccola quantità da jodio alcool ed acetilene, meglio da questi tre corpi in presenza di acido jodico e sostituendo l' acido acetico all' alcool. Abbiamo inoltre osservato che nelle preparazioni del joduro liquido, alla parte superiore e nei turaccioli dei palloncini si trovavano costantemente dei cristallini di joduro solido, e ciò rende probabile la formazione di questo prodotto in seno al liquido. Del resto adoperando acetilene lavato e seccato con $CaCl_2$, la quantità di joduro solido aumentava considerevolmente, mentre il joduro liquido di

aspetto migliore si otteneva facendo passare l' acetilene, lavato, per due bocce contenenti alcool o meglio ancora acido acetico glaciale.

Le analisi che qui trascriviamo furono eseguite in diverse epoche sopra differenti prodotti che apparentemente non contenevano traccia di joduro solido e che per raffreddamento con sale e neve non deponevano cristalli, tranne quello indicato con I, che raffreddato a—15° depositava qualche cristallino.

Nelle determinazioni di jodio abbiamo vantaggiosamente sostituito il metodo di Klason (1) a quello di Carius evitando così le frequenti esplosioni prodotte dalla violenta reazione fra l' acido nitrico fumante ed il joduro liquido.

I. gr. 0,2068 di joduro liquido fornirono gr. 0,3235 di AgI e gr. 0,007 di Ag;

II. gr. 0,1080 di sostanza diedero gr. 0,1536 di AgI e gr. 0,0072 di Ag;

III. *a*) gr. 0,4035 fornirono gr. 0,6112 di AgI e gr. 0,0074 di Ag;
b) gr. 0,4748 fornirono gr. 0,2336 di CO_2 e gr. 0,1004 di H_2O;

IV. gr. 0,3720 diedero gr. 0,5427 di AgI e gr. 0,0095 di Ag;

V. *a*) gr. 0,4262 diedero gr. 0,5880 di AgI e gr. 0,0257 di Ag;
b) gr. 0,9810 fornirono gr. 0,5613 di CO_2 e gr. 0,2116 di H_2O;

VI. *a*) gr. 0,2284 diedero gr. 0,2958 di AgI e gr. 0,0177 di Ag;
b) gr. 0,4252 diedero gr. 0,2416 di CO_2 e gr. 0,1454 di H_2O;

VII. gr. 0,2192 di sostanza diedero gr. 0,3075 di AgI e gr. 0,0018 di Ag;

VIII. gr. 0,4995 diedero gr. 0,6835 di AgI e gr. 0,0056 di Ag;

IX. gr. 0,5855 diedero gr. 0,3015 di AgI e gr. 0,0064 di Ag;

X. *a*) gr. 0,4969 diedero gr. 0,6450 di AgI e gr. 0,0173 di Ag;
b) gr. 0,6036 di sostanza diedero gr. 0,3378 CO_2 e gr. 0,1374 di H_2O.

Cioè su cento parti :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	XI.	X.
I	88,43	84,72	84,01	81,82	81,63	79,90	76,73	75,49	75,25	74,24
C	—	—	13,41	—	15,61	15,49	—	—	—	15,26
H	—	—	2,38	—	2,39	3,77	—	—	—	2,52

(1) Berichte XX, 3056.

I prodotti I, II, III furono ottenuti con acetilene lavato e disseccato con $CaCl_2$, quelli IV, V, VI con acetilene passato per due bocce di alcool; invece nelle preparazioni di VII, VIII, IX, X il gas attraversava l'acido acetico glaciale prima di reagire. Come si vede, in quest' ultimo caso la composizione dei differenti prodotti varia meno che negli altri, e ciò proviene dal fatto che questi prodotti contengono in soluzione minori quantità di joduro solido, il quale si forma più abbondantemente nelle condizioni di esperienza indicate ai numeri I-VI. Infatti per l' azione dello zinco i prodotti VII-X svolgono appena dell' acetilene, e la quantità di joduro solido da essi ricavata per l'azione dell'acqua è minima: gr. 1,131 di joduro liquido messi a ricadere con acqua diedero gr. 0,0588 di joduro solido, cioè 5,2 $^0/_0$, mentre che ai prodotti II-VI si riferiscono le determinazioni di acetilene di pag. 672 e 673. Si osserva poi che dai joduri liquidi più ricchi in jodio si ottiene la maggior quantità di acetilene, e ciò riconferma l'idea che questi prodotti tengano del joduro solido in soluzione.

Considerando per ora le sole anilisi VII-X, esse conducono alla formola C_2H_4IO, per la quale si calcola su cento parti:

$$\begin{aligned} I &= 74{,}27 \\ C &= 14{,}03 \\ H &= 2{,}34 \\ O &= 9{,}35 \\ \hline & 99{,}99 \end{aligned}$$

Nelle nostre analisi trovasi un piccolo eccesso in jodio e carbonio. Il primo proviene dalla presenza del joduro solido; ma d'altro canto questa implicherebbe una diminuzione in carbonio. Ora abbiamo osservato che il joduro liquido anche preparato di fresco contiene piccole quantità di un prodotto più ricco in carbonio. Nella precedente memoria abbiamo già accennato che quando si analizzano le prime porzioni del joduro liquido, distillato a vapor d'acqua, si trova un aumento in jodio, poichè in queste porzioni passa tutto il joduro solido, più volatile. Se invece si raccolgono e si analizzano le ultime porzioni, il per cento in jodio è poco inferiore alla quantità normale, mentre quella del carbonio la supera alquanto.

Infatti distillato a vapor d' acqua il prodotto dell' analisi X ed analizzate le ultime porzioni, si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,3470 di sostanza asciugata nel vuoto su H_2SO_4 fornirono col metodo di Carius gr. 0,4340 di joduro di argento e gr. 0,0082 di Ag metallico;

II. gr. 0,4839 di sostanza fornirono gr. 0,6254 di AgI e gr. 0,0080 di Ag;

III. gr. 0,4362 di sostanza diedero gr. 0,3421 di CO_2 e gr. 0,0903 di H_2O.

Cioè su cento parti:

	prodotto distillato			prodotto primitivo
	I.	II.	III.	
I	70,34	71,77	—	74,24
C	—	—	21,39	15,26
H	—	—	2,30	2,52

Se poi si calcolano le quantità per cento di jodio, carbonio ed idrogeno corrispondenti ad un miscuglio di 75-80 parti del corpo C_2H_4IO e 25-20 di joduro di acetilene solido, si ottengono dei numeri assai vicini a quelli trovati dai noi per le porzioni II-VI di joduro liquido, dalle quali ricavammo tanto acetilene da dover ritenere che in questi prodotti vi fosse in media il 20-25 % di joduro solido di acetilene.

Peso molecolare. Nella nostra precedente comunicazione trovansi alcune determinazioni di peso molecolare (metodo Raoult) del joduro liquido. Ne abbiamo eseguito adesso delle altre col prodotto più puro analizzato, le quali vanno in complesso d' accordo con le precedenti. Trascriviamo qui sotto il risultato di tutte queste determinazioni calcolando invece dell' abbassamento molecolare il peso molecolare dei prodotti sperimentati. Le esperienze furon fatte tutte in soluzione di acido acetico.

Concentrazione	Abb. term.	Coeff.	Peso molecolare Cost. = 39
1,79	0^0,290	0,162	242
1,552	0^0,23	0,148	263
3,49	0^0,475	0,136	289
2,571	0^0,30	0,120	324
3,590	0^0,42	0,117	333
4,522	0^0,52	0,115	347
10,14	1^0,190	0,117	333

Non vi è dunque dubbio che delle due formolo $C_2H_4IO = 171$ e $C_4H_8I_2O_2 = 342$ bisogna attribuire al joduro di acetilene liquido la seconda.

Come verremo ad esporre però la quantità di idrogeno è ancora troppo elevata provando le esperienze infradescritte che il numero degli atomi di H nel composto a formola doppia può al massimo essere uguale a 6.

Azione dei cloruri di acetile e di benzoile. Abbiamo fatto agire questi cloruri sul joduro liquido per constatare anzitutto se qualcuno degli atomi di ossigeno si trovasse allo stato di ossidrile, ma non reagendo nessuno di essi, anche a caldo, sul joduro abbiamo dovuto escludere la presenza di tale gruppo.

Azione dell'acido jodidrico in tubi chiusi. Noi speravamo di ottenere per mezzo di questo reagente un joduro alcoolico o qualche idrocarburo, ma riscaldando l'acido col joduro liquido a bagno di acqua salata non avvenne reazione alcuna, poichè si ebbe il joduro inalterato. A 120^0 tutta la massa si resinificò, senza che nel tubo si manifestasse pressione.

Azione del percloruro di fosforo. Versando il joduro liquido sopra del percloruro di fosforo e riscaldando leggermente avviene la reazione svolgendosi un gas di odore pungente. Noi abbiamo riscaldato a b. m. il miscuglio di 10 gr. di sostanza e 5 gr. di PCl_5 in un palloncino unito con un tubo ad U, munito di coda e circondato di sale e neve. Si condensò un liquido fortemente colorato dal jodio, che spandeva fumi all'aria ed aveva il punto d'ebollizione del cloruro di acetile (50^0). Non potendo eliminarne il jodio, abbiamo sciolto il liquido in acqua e vi abbiamo aggiunto dell'ossido di argento sino a reazione neutra. Filtrammo la soluzione e la concentrammo prima a b. m. e poi nel vuoto sull' acido solforico,

con che si depositò il sale argentico in belle lamine incolore e splendenti. Esso è acetato di argento come dimostra la determinazione di argento:

gr. 0,3146 di sale seccato nel vuoto diedero per calcinazione gr. 0,2028 di argento.

Cioè su 100 parti:

	trovato	calcolato per CH_3COOAg
Ag.	64,48	64,67

L'ossido d'argento rimasto sul filtro venne trattato con ammoniaca concentrata. Questa ne disciolse una buona parte, assumendo il residuo il colore del joduro d'argento. Dal liquido ammoniacale soprasaturato con acido nitrico precipitò il cloruro argentico.

Con ciò resta dimostrato che per l'azione del percloruro di fosforo sul joduro di acetilene liquido si forma cloruro di acetile.

Riduzione con amalgama di sodio. Gr. 15 di joduro furono sospesi nell'acqua e aggiunti di tanta amalgama di sodio al 5 $^0/_0$ finchè non si avvertissero più nè l'odore caratteristico del joduro nè goccioline oleose. La riduzione durò 3 giorni. Indi distillammo il liquido a $^3/_4$ e trattammo separatamente il distillato ed il residuo.

a) Distillato. Aggiunti carbonato sodico e cristallini di jodio osservammo un leggerissimo precipitato, che fu raccolto e riconosciuto come jodoformio, sia per l'odore caratteristico sia per il punto di fusione 120°. Era però in quantità così piccola da non poter servire neppure per una determinazione di jodio.

b) Residuo del pallone. Reso acido il liquido con acido solforico diluito, distillammo in una corrente di vapor d'acqua fino a che il distillato non fosse più acido. Aggiungemmo ossido di argento e svaporammo la soluzione filtrata, prima a b. m. e poi sull'acido solforico. Cristallizzò un sale argentico che diede numeri corrispondenti all'acetato.

gr. 0,2161 di sale seccato nel vuoto diedero gr. 0,1394 di argento metallico.

Cioè per 100 parti:

	trovato	calcolato per CH_3COOAg
Ag	64,51	64,67

Possiamo dunque asserire che il prodotto principale della riduzione del joduro in soluzione alcalina è l' acido acetico; le tracce di alcool che si formano non possono ritenersi come provenienti dal joduro, ma da impurezze, dalle quali deriva nelle analisi del joduro il per cento maggiore di carbonio.

Ossidazione col miscuglio cromico. Gr. 10 di joduro liquido (contenente joduro solido) furono sospesi in acido solforico diluito (1 : 10), riscaldati appena all' ebollizione incipiente ed aggiunti di bicromato potassico polverizzato. Il palloncino, in cui si faceva l'operazione, era munito di una lunga canna. L'ossidazione fu completa, quando avevamo aggiunto grammi 4 di bicromato, cioè quasi il doppio della quantità calcolata. Il jodio si era sublimato tutto nella canna annessa al pallone.

Distillammo il liquido verdastro in corrente di vapor d'acqua fino a reazione neutra del distillato, trattammo con ossido d'argento e ricavammo, come nei casi precedenti, dalle diverse porzioni di cristallizzazione il solo acetato ben cristallizzato.

1ª porzione :

gr. 0,0283 di sale secco diedero gr. 0,0182 di Ag. metallico.

2ª porzione:

gr. 0,1405 di sale fornirono gr. 0,0909 di argento metallico.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per CH_3COOAg
	I.	II.	
Ag	64,31	64,69	64,67

Azione dell'acqua e dell'ossigeno. La formazione costante di acido acetico nelle reazioni sopradescritte ci fece supporre che nel joduro liquido fosse già esistente il gruppo $COO—CH_3$ e che si trattasse di qualche etere composto, capace di poter essere saponificato. Abbiamo allora riprese le esperienze dell' azione dell' acqua nella speranza di pervenire a qualche alcool e constatare la presenza dell' acido acetico.

Fu detto più sopra che mettendo a ricadere con acqua il joduro liquido, in poco tempo esso sparisce depositando jodio e mettendo in libertà il joduro solido che teneva in soluzione. Noi in una

esperienza preliminare abbiamo riscaldato in tubo chiuso a 105^0 per 36 ore il joduro con acqua distillata senza che avvenisse cambiamento alcuno, tranne un po' di formazione di jodio che colorava il liquido. Abbiamo poi portato la temperatura a 110^0 per 48 ore senza che la decomposizione avvenisse in modo più profondo, mentre contemporaneamente lo stesso prodotto messo a ricadere con acqua si era completamente trasformato.

Dobbiamo da ciò concludere che oltre all'acqua anche l'ossigeno dell'aria prende parte alla reazione.

Per quanto avessimo cercato però non ci riuscì trovare un alcoo o qualche composto di natura glicolica. Constatammo invece che accanto all'acido acetico, si forma anche acido ossalico. Le esperienze fatte sono numerose e sono state eseguite con tutte le diverse qualità di joduro liquido che avevamo a disposizione ottenendosi sempre l' istesso risultato e variando solamente la quantità di joduro solido ricavato.

Riportiamo qui solamente le principali.

In un primo caso abbiamo fatto ricadere 25 gr. di joduro liquido con acqua sino a disparizione dell'olio (circa 6 giorni). Indi abbiamo distillato a metà il liquido. Il distillato, separato per filtrazione dal joduro solido, fu saturato con carbonato potassico e poi estratto con etere, il quale però asportò nulla. Il residuo del pallone venne anche esso saturato con carbonato potassico e poi, per la ricerca di qualche glicol, portato a b. m. a piccolissimo volume ed agitato 3 volte con alcool assoluto. Dai liquidi alcoolici però abbiamo ottenuto, dopo la distillazione del solvente a b. m., soltanto un residuo solido che diede le reazioni dell'acetato di potassio.

In un' altra esperienza abbiamo messo a ricadere con acqua gr. 15 di joduro liquido; la reazione era completa dopo 4 giorni. Abbiamo allora separato per filtrazione quel poco di joduro solido depostosi , abbiamo aggiunto $^1/_{10}$ in volume di H_2SO_4 , e distillato il liquido acquoso in una corrente di vapore d' acqua fino a reazione neutra del distillato. Questo fu agitato con ossido di argento e, filtrata la soluzione, concentrammo prima a b. m. e poi nel vuoto sull'acido solforico. Il sale d'argento che ottenemmo era costituito da piccoli mammelloni grigiastri ; disseccato nel vuoto cercammo di determinare l'argento, ma il sale, appena riscaldato, si decomponeva con forte detonazione e sviluppo di luce.

Però l' ultima porzione di cristallizzazione di questo sale per il riscaldamento moderato si decompose con una piccola esplosione, sicchè le perdite furono minime.

gr. 0,670 di sale fornirono gr. 0,430 di argento metallico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per CH_3COOAg
Ag	64,18	64,67

Sospettando della presenza di ossalato di argento abbiamo eseguito ancora la seguente esperienza:

Gr. 15 di joduro liquido messi a ricadere con acqua sparirono completamente dopo 4 giorni. Filtrammo dal joduro solido la soluzione acquosa ed aggiungemmo acqua di calce fino a leggera reazione alcalina. Si formò un lieve precipitato che venne lasciato depositare ed indi raccolto su filtro. Era in quantità piccola, tanto da non bastare per l'analisi. Questo precipitato lo lavammo e poi lo trattammo con acido acetico glaciale diluito dell'ugual volume d'acqua. Osservammo leggero sviluppo di anidride carbonica, ma la massima parte del precipitato rimase indisciolta. Che il precipitato fosse ossalato calcico ci siamo assicurati con varie reazioni. (Solubile in HCl riprecipit. da NH_3; insolubile in acido acetico; l'acido messo in libertà riduce i sali d'oro ecc.). Il liquido separato dall' ossalato di calcio fu concentrato, poi acidificato con $^1/_{10}$ del suo volume di acido solforico e sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d' acqua. Il liquido raccolto fino a che passava con reazione acida era fortemente colorato da jodio libero; vi aggiungemmo alcune gocce di soluzione di anidride solforosa e poi dell'ossido d'argento. Dalla soluzione si ricavò il sale come al solito.

gr. 0,1040 di sale secco nel vuoto diedero per calcinazione gr. 0,0670 di argento metallico.

Cioè per 100 parti:

	trovato	calcolato per CH_3COOAg
Ag	64,42	64,67

Azione del sodio e joduro di metile. Per vedere se dei due atomi di jodio della molecola del joduro qualcuno fosse contenuto nel residuo

dell'acido acetico, abbiamo trattato il jodnro con sodio e joduro di metile; poichè in questo caso avremmo dovuto ottenere rispettivamente un derivato dell'acido propionico o dell'acido isobutirrico.

Cominciammo ad operare col metodo di Fittig, sciogliendo cioè gr. 10 di joduro in 15 volumi di etere assoluto aggiunto di un eccesso di fette di sodio e versandovi poi una volta e mezza la quantità calcolata di joduro di metile. La reazione era assai lenta, ed abbiamo perciò preferito operare come Franklaud (1) in tubo chiuso a 120^0, riscaldando per 8 ore. All'apertura del tubo si svolse grande quantità di gas che fu raccolto su mercurio, 240 cc.

Il contenuto del tubo, costituito in parte di sodio inalterato, fu con precauzione gettato poco a poco in un bicchiere alto contenente 200 cc. di acqua. Indi filtrammo da una resina bruna insolubile formatasi, concentrammo a b. m. e, acidificato il liquido con $^1/_{10}$ in volume di H_2SO_4, distillammo in corrente di vapor d'acqua. Dal distillato preparammo come prima il sale d'argento; il quale fu all'analisi riconosciuto per acetato:

gr. 0,0917 di sale seccato sopra H_2SO_4 fornirono gr. 0,0590 di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per CH_3COOAg
Ag	64,34	64,67

I prodotti gassosi raccolti contenevano solamente tracce di acetilene, poichè la soluzione di cloruro ramoso ammoniacale ne assorbì cc. 3. Liberato il gas dai vapori di ammoniaca mediante palline di carbone imbevute con acido solforico diluito, vi aggiungemmo dell'acido jodidrico concentrato, dal quale furono assorbiti cc. 160, depositandosi al fondo del liquido gocciolette di un olio pesante. Questo non potè essere ulteriormente studiato per l'esigua quantità. Il residuo del gas bruciava con fiamma luminosa, e non è improbabile che sia stato costituito da etano.

In questa reazione dunque il residuo dell'acido acetico non è stato alterato, e ciò dimostra che i due atomi di jodio non sono sostituiti in esso. I prodotti gassosi erano principalmente costituiti

(1) Ann. 71, 173; Schorlemmer Ann. 161, 277.

da etano, generatosi per l'azione del sodio sul joduro di metile, e da un idrocarburo non saturo della serie dell' etilene. Non essendosi potuto analizzare il composto jodurato da esso risultante, resta indeciso se esso si sia formato per l'azione del joduro di metile e del sodio o del solo sodio.

Discussione dei risultati. Da quanto abbiamo esposto appare anzitutto chiarissimo che il joduro di acetilene liquido, finora ritenuto come isomero del solido, risulta di un miscuglio del solido $C_2H_2I_2$ e del composto liquido contenente oltre il carbonio, l'idrogeno ed il jodio anche l'ossigeno. E la solubilità del primo nel secondo è tanto grande da impedire la separazione coi mezzi ordinarii, distillazione, cristallizzazione ecc. Operando la jodurazione dell'acetilene nelle condizioni da noi indicate in altra memoria, si ottiene del joduro liquido contenente circa il 20 % di joduro solido in soluzione, mentre se si jodura con HIO_3 in soluzione acetica la quantità del secondo diminuisce di molto.

E con questo modo di vedere si accorda benissimo anche il fatto già accennato nella precedente memoria, che mentre i prodotti di trasformazione del joduro solido si ottengono in quantità rilevanti, il rendimento dal joduro liquido è sempre assai scarso; e rammentiamo qui solo, che dal joduro liquido per azione del bicloruro di mercurio si ottiene un miscuglio di clorojoduro e bijoduro di acetilene corrispondente esattamente al 20 % della sostanza impiegata.

Però per la distribuzione del jodio nella molecola del joduro liquido è importante la reazione precedentemente da noi fatta col cloruro di alluminio e benzina, essendosi ottenuto come prodotto principale l' antracene, la cui formazione secondo le ricerche di Anschütz (1) dimostrerebbe che il jodio è diviso nella molecola in modo simmetrico.

Allo stesso risultato porta l'esperienza col sodio ed il joduro di metile, poichè sia che agiscano tutti e due questi corpi sia che il sodio solo tolga il jodio, non si può immaginare la formazione di un idrocarburo non saturo da un composto che contenga due atomi di jodio legati allo stesso atomo di carbonio.

Tenendo poi presenti le analisi, le determinazioni di peso mo-

(1) Ann. 235, 156.

lecolare e le numerose esperienze che ci dimostrano essere contenuto nella molecola un gruppo $CH_3 . COO$—non possiamo immaginare che due formole per il joduro liquido

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} CH_3 \quad HCI \\ \;| \qquad\;\; \| \\ COO-CI \end{array} \qquad \text{e} \qquad \text{II}\quad \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_2I \\ \;| \qquad\;\; | \\ COO-CHI \end{array}$$

Di queste la prima a noi sembra più probabile, specialmente per il modo di formazione del joduro e per la facilità con cui dall'acqua viene trasformato in acido acetico ed acido ossalico.

Infatti nulla ci impedisce di supporre che jodurando l'acetilene in soluzione acetica con acido jodico questo agisca da ossidante ed unisca l'acido acetico col bijoduro di acetilene allo stato nascente, mentre una riduzione dell'acetilene, come vorrebbe la seconda formola, non potrebbe aver luogo in presenza di acido jodico. Noi abbiamo tentato anche di preparare il joduro liquido riscaldando a 110^0 acido acetico e bijoduro di acetilene solido in presenza di acido jodico, ma non siamo riusciti nell'intento.

In quanto poi alle jodurazioni dell'acetilene in soluzione alcoolica, sia da sola sia aggiunta di acido jodico, nelle quali pure si ottiene il joduro liquido, è facile spiegare la trasformazione dell'alcool in acido acetico, quando si rammenti che il jodio da solo agisce anche da ossidante, e che nelle soluzioni fresche di jodio nell'alcool dopo breve tempo si può constatare la presenza di aldeide e poi di acido acetico. Così si spiegherebbe pure perchè le jodurazioni dell'acetilene in soluzione acetica vanno molto più rapidamente di quelle in soluzione all'alcool.

Se infine consideriamo la trasformazione del joduro liquido in acido acetico ed ossalico per azione dell'acqua e dell'aria, ci si presenta pure più probabile la formola I data per il joduro, poichè difficilmente un composto saturo della formola II potrebbe fornire acido ossalico in tali condizioni.

La reazione dovrebbe per il nostro caso rappresentarsi col seguente schema :

$$C_4H_4I_2O_2 + H_2O + 3O = I_2 + CH_3COOH + (COOH)_2$$

Noi attribuiamo perciò al joduro di acetilene liquido la formola

$C_4H_4I_2O_2$, nonostante le differenze dei numeri ottenuti per l'idrogeno nelle combustioni, non potendosi depurare il prodotto metodicamente per la sua alterabilità.

Chiameremo il joduro liquido: acetato di bijodovinile simmetrico; composti analoghi monoalogenati sono già stati ottenuti per altre vie come per esempio l'acetato di monobromovinile (1), ecc.

Nonostante che in alcuni particolari, come già dicemmo, questo lavoro non è ancora completo, noi non intendiamo di occuparci ulteriormente di questo argomento. Ci basta aver dimostrato che i *due bijodoetileni simmetrici isomeri,* i più semplici fra i composti tenuti in considerazione dal Wislicenus per la sua teoria della chimica nello spazio, in realtà hanno composizioni del tutto diverse. E notiamo solamente che per gli altri composti isomeri nello spazio secondo Wislicenus, sarebbe sempre immaginabile un altro modo di interpretare le isomerie, trattandosi di molecole più complesse, mentre per il caso di due composti a due soli atomi di carbonio, qualora effettivamente si avesse potuto dimostrarne l'isomeria, non sarebbe stata ammessibile che la sola ipotesi delle diverse posizioni degli atomi nello spazio.

Palermo. Istituto Chimico della R. Università.

Sull' azione dell' idrogeno nascente sulla β-benzilmonossima;

Nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.

(*Giunta il 3 agosto 1890*).

La β-benzilmonossima, come ebbero a sperimentare parecchi autori, non si comporta sempre nella stessa maniera coll'idrogeno nascente, dando essa origine a differenti prodotti a seconda che il mezzo nel quale avviene la riduzione è acido od è alcalino.

Natalia Polonowska (2), riducendo la β-benzilmonossima in so-

(1) Sabanejew. Ann. 216, 272.
(2) Berl. Ber. XXI, 488.

luzione alcoolica con amalgama di sodio ed acido acetico, ottenne la *difenilossietilammina*, alla quale, e per i suoi caratteri chimici e per averla ottenuta come prodotto di riduzione della benzoinossima ($C_6H_5 . CH . OH . CNOH . C_6H_5$) spetta senza dubbio la formula seguente :

$$C_6H_5—CH . OH—CH . NH_2 - C_6H_5.$$

Essa fonde a 161⁰ ed il suo cloridrato a 210⁰.

Erich Braun e V. Meyer (1), trattando la soluzione sodica della benzilmonossima con amalgama di sodio, ottennero la *tetrametilaldina*, che fonde a 245-246⁰, alla quale attribuirono la seguente formola di costituzione :

$$\begin{array}{c} N \\ C_6H_5 . C \diagup \quad \diagdown C . C_6H_5 \\ \| \quad | \quad \| \\ C_6H_5 . C \diagdown \quad \diagup C . C_6H_5 \\ N \end{array}$$

Più tardi Erich Braun (2) onde studiare più estesamente il comportamento della benzilmonossima con i riducenti in soluzione acida, ottenne, per azione dell'acido cloridrico e cloruro stannoso, una base difficile a purificarsi, la quale, precipitata della soluzione dei suoi sali con soda od ammoniaca, fonde a 60-70⁰ e cristallizzata dall'etere fonde a 105-109⁰. Il suo cloridrato ha il punto di fusione a 207-209⁰. Per questi caratteri l'autore crede, che alla sua base debba attribuire la formola della *desilammina :* (3)

$$C_6H_5—CO . CHNH_2—C_6H_5.$$

Visti i differenti risultati ottenuti dai citati autori a seconda del modo e del mezzo nel quale avviene la riduzione, credetti opportuno studiare l'azione dell'idrogeno nascente sulla β-benzilmonossima, impiegando il metodo di Ladenburg, adoperato già da

(1) ibidem XXI, 1269.

(2) ibidem XXII, 557.

(3) Questa base fu ottenuta ultimamente da Albert Reumann per azione dell'acido cloridrico sull'acido desilftalaminico. Berl. Ber. XXIII, 996.

qualche tempo da Ciamician e me (1) per la riduzione delle diossime di alcuni γ-dichetoni.

Ciò premesso passo a descrivere brevemente le esperienze fatte in proposito :

gr. 6,00 di β-benzilmonossima, sciolti in 200 cc. di alcool assoluto in un pallone munito di refrigerante ascendente, vennero addizionati con gr. 20 di sodio metallico a piccole porzioni per volta prima a freddo e poi a b. m. La soluzione, la quale in principio è quasi senza colore, man mano che la riduzione procede, si fa sempre più colorata fino ad assumere un color rosso scuro.

Terminata la reazione, dopo l' aggiunta di un po' d' acqua, distillai in corrente di vapore. Quando tutto l' alcool è distillato trasportando con se piccole quantità di ammouiaca, il residuo acquoso della distillazione si intorbida e dopo 24 ore di riposo si deposita una massa semisolida colorata, che si raccoglie su filtro bagnato.

Questo prodotto è solubile nell'alcool, dal quale però non si può cristallizzare, perchè si separa in forma di massa semisolida sempre colorata.

Si purifica questa sostanza trasformandola nel cloridrato, il quale dà una soluzione colorata in rosso. — La soluzione del cloridrato concentrata e liberata da una materia resinosa, che si va depositando, si intorbida per aggiunta di potassa caustica e dopo qualche tempo si separano fiocchi cristallini biancastri, i quali cristallizzati parecchie volte dall'alcool diluito, hanno il punto di fusione fra 150° e 160°; cristallizzati dall' etere, nel quale sono pochissimo solubili, fondono invece a 163-164° e danno all' analisi i seguenti risultati :

I. gr. 0,1704 di sostanza dettero gr. 0,4972 di CO_2 e gr. 0,1168 di H_2O;

II. gr. 0,1588 di sostanza dettero gr. 0,4618 di CO_2 e gr. 0,1082 di H_2O;

III. gr. 0,1630 di sostanza dettero gr. 0,4744 di CO_2 e gr. 0,1070 di H_2O.

In 100 parti:

(1) Gazz. Chim. XX, 73.

trovato	I.	II.	III.
C	79,57	79,30	79,37
H	7,57	7,57	7,29

calcolato

	per C_6H_5-CH . OH-CH . NH_2-C_6H_5	per C_6H_5-CO-CH . NH_2-C_6H_5
C	78,87	79,62
H	7,05	6,16

Come si vede i risultati analitici non decidono quale delle due formolo sia da attribuire alla sostanza da me ottenuta, e per risolvere la questione e stabilire se l' ossigeno contenuto in questa base sia di natura ossidrilica o chetonica feci agire su di essa l'idrossilammina.

La sostanza venne sciolta a questo scopo nell'alcool a 95 $^0/_0$ e bollita a ricadere per 4 ore circa con cloridrato d'idrossilammina in eccesso in presenza di carbonato sodico secco. Dopo questo tempo aggiunsi un po' d'acqua e distillai completamente l'alcool. Il residuo lattiginoso della distillazione non si fece limpido per aggiunta di potassa e col riposo depose fiocchi cristallini leggermente colorati. Il prodotto solido, il quale corrisponde press' a poco alla quantità della sostanza adoperata, fatto cristallizzare dall'alcool diluito, fondeva a 158-160°. Il punto di fusione aumenta però se si adopera come solvente l' etere od il benzolo bollente. Per raffreddamento della soluzione benzolica ottenni una polvere bianchissima, che fondeva esattamente a 165°.

All' analisi dette numeri, i quali si avvicinano molto a quelli richiesti dalla formola :

$$C_6H_5—CH . OH—CH . NH_2—C_6H_5$$

gr. 0,1382 di sostanza dettero gr. 0,4010 di CO_2 e gr. 0,0894 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{15}NO$
C	79,13	78,87
H	7,18	7,05

Questa sostanza è quasi insolubile nell' acqua, pochissimo solu-

bile nell'etere, solubile nel benzolo bollente e solubilissima nell'alcool.

Il cloridrato (preparato col prodotto analizzato) si presenta in aghi lunghi bianchi splendenti che fondono a 210° con scomposizione.

Il picrato si ottiene sotto forma di precipitato giallo cristallino trattando la soluzione del cloridrato con acido picrico in soluzione acquosa; riscaldato lentamente in un tubicino a 175° rammollisce e si fa bruno, fonde poi con sviluppo gassoso a 178-179° in un liquido rosso bruno.

Il cloroplatinato cristallizza dall'acqua bollente in laminette esagonali, splendenti, contiene acqua di cristallizzazione che perde a 100°; riscaldato in tubicino rammollisce a 180° e fonde con decomposizione a 185-186°.

All'analisi dette numeri corrispondenti a quelli richiesti per la formola:

$$(C_{14}H_{15}NO \, . \, HCl)_2PtCl_4.$$

gr. 0,2324 di sostanza dettero gr. 0,0538 di Pt.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{28}H_{32}N_2O_2 \, . \, PtCl_6$
Pt	23,15	23,27

La soluzione alcalina separata per filtrazione dalla base ossidrilica dopo trattamento con idrossilammina, poteva contenere allo stato di combinazione potassica il composto ossimico dell'alcaloide chetonico. Essa venne neutralizzata esattamente con acido acetico ed agitata parecchie volte con etere; per svaporazione del solvente ottenni come residuo traccie di un olio, il quale aveva debolissima reazione alcalina e sembrava solubile nella potassa. La piccolissima quantità del prodotto, non mi permise di determinare la sua composizione.

Da quanto ho esposto credo poter concludere, che riducendo la

β-benzilmonossima con sodio ed alcool, si forma segnatamente la *difenilossietilammina*, secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C:N.OH \\ \quad\ | \\ C_6H_5-C:O \end{array} + 6H = \begin{array}{l} C_6H_5-CH.NH_2 \\ \quad\ | \\ C_6H_5-CH.OH \end{array},$$

oltre a questo prodotto si generano solo traccie della base chetonica e non si forma affatto la *tetrametilaldina.*

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

Sul comportamento di alcuni acidi chetonici della serie aromatica colla fenilidrazina e coll'idrossilammina;

Memoria di FELICE GARELLI.

(*Giunta il 3 agosto 1890*).

Dagli ultimi lavori di Ciamician e Silber (1) risulta, che ossidando con permanganato di potassa l'isapiolo, l'isosafrolo e l'isometileugenolo, si formano facilmente, oltre agli acidi apionico, piperonilico e veratrico, altri tre acidi chetonici, che questi autori chiamarono rispettivamente: *apionilgliossilico, diossimetilenfenilgliossilico, diossidimetilfenilgliossilico,* o più comodamente: *apionchetonico, piperonilchetonico, veratrinchetonico.*

$$C_6H \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ CO.COOH \end{cases} \qquad C_6H_3 \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2 \\ CO.COOH \end{cases} \qquad C_6H_3 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ CO.COOH \end{cases}$$

apionchetonico — piperonilchetonico — veratrinchetonico

Però già da parecchi anni Tiemann e Matsmoto (2) ossidando direttamente il metileugenolo, avevano ottenuto, insieme all'acido

(1) Ber. Beriehte XXIII, 1159, 1164.
(2) Berl. Berichte XI, 142.

veratrico, un acido chetonico da essi chiamato *dimetossilbenzoil-carbonico* o altrimenti *veratroilcarbonico*, identico all'acido chetonico ottenuto da Ciamician e Silber ossidando l'isometileugenolo.

Questi acidi erano fino ad ora ignoti in parte e tutti pochissimo studiati; onde credetti necessario, per confermare la loro costituzione e la presenza in essi di un carbonile chetonico, di studiare il loro comportamento con la fenilidrazina e l'idrossilammina.

Prima di accingermi a tale studio, volli vedere se l'anetolo, al pari del safrolo, del metileugenolo e dell' apiolo, desse pur esso nelle stesse condizioni un acido chetonico, che sarebbe stato il termine più semplice di questa serie di acidi ossifenilgliossilici sostituiti.

Dallo studio fisico-chimico eseguito da Eykmann (1) su tale classe di corpi risulta che il gruppo C_3H_5 nell' anetolo ha già la struttura propenilica invece dell' allilica, che si riscontra nei termini superiori di questa serie. Si poteva quindi prevedere, come l'esperienza confermò, che l' anetolo, a differenza dei composti analoghi, non avrebbe fornito un isomero per l'azione della potassa alcoolica.

Seguendo il metodo adoperato da Ciamician e Silber per l' isosafrolo, l'isometileugenolo e l'isoapiolo, ossidai l' anetolo con permanganato di potassa: questo fornì al pari di quelli un acido chetonico che descrivo dettagliatamente.

I.—*Ossidazione dell'anetolo con permanganato.*

(*acido p-ossimetilfenilgliossilico*).

5 gr. di anetolo sospesi in mezzo litro di acqua bollente, addizionata di alcune goccie di potassa, furono trattati a poco a poco, agitando energicamente il liquido con una soluzione calda di 28 grammi di permanganato potassico in 1500 cc. di acqua. L' ossidazione avviene con difficoltà e bisogna in seguito scaldare per 4 a 5 ore a bagno maria per ottenere la completa decolorazione del permanganato. Il liquido alcalino filtrato e convenientemente concentrato, diede, per aggiunta di acido solforico diluito, un precipitato bianco che si riconobbe costituito da acido anisico.

(1) Berl. Berichte, XXIII, 855.

Dalle acque madri senza colore, filtrate e ridotte a piccolo volume, l'etere asportò un olio lievemente giallo, che presto si rapprese in una massa cristallina bianca. Tale massa si purifica facilmente con alcune cristallizzazioni dal benzolo bollente, dal quale si depongono aghetti che fondono a 89°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati che corrispondono alla formola :

$$C_9H_8O_4.$$

0,2126 gr. di sostanza diedero 0,4670 gr. di CO_2 e 0,0872 gr di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_8O_4$
C	59,91	60,00
H	4,55	4,44

Questo nuovo acido cristallizza dall'acqua in lunghi aghi bianchi ed esili, i quali fondono a 60° e che contengono probabilmente acqua di cristallizzazione. È solubile nel benzolo caldo, solubilissimo nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico.

La sua soluzione acquosa non ha colore come pure quella dei suoi sali. Esso si combina con la fenilidrazina. Tale composto può quindi venir considerato come l'acido *para-ossimetilfenilgliossilico* e gli si può assegnare la seguente formola di costituzione:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (4) \\ CO.COOH & (1) \end{array} \right.$$

Il rendimento in acido puro è di circa 2 gr. su 5 di anetolo.

Questo acido è quindi perfettamente analogo a quelli ottenuti dall'isapiolo, isosafrolo, isometileugenolo già menzionati, ed è realmente il termine più semplice di questa serie di acidi ossifenilgliossilici sostituiti.

II. — *Comportamento degli acidi chetonici con la fenilidrazina.*

Il comportamento di queste sostanze con la fenilidrazina è normale, e si ottengono da esse i 4 corrispondenti idrazoni più sotto singolarmente descritti. Le reazioni avvengono meglio adoperando

una soluzione di cloridrato di fenilidrazina in luogo della base libera.

1).—*Idrazone dell'acido p-ossimetilfenilgliossilico (anisicochetonico).*

(Acido fenilidrazinossimetilfenilgliossilico).

Aggiungendo ad una soluzione acquosa dell' acido p-ossimetilfenilgliossilico una soluzione di cloridrato di fenilidrazina e scaldando per pochi minuti, si ottiene un abbondante precipitato fioccoso di color giallo carico. Un eccesso del reattivo non influisce sulla reazione. Tale composto venne purificato con successive cristallizzazioni dal benzolo bollente. È quasi affatto insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere, solubile in carbonato sodico, dalla quale soluzione gli acidi lo riprecipitano inalterato. Cristallizza dal benzolo in minuti cristalli prismatici.

Una determinazione d'azoto diede il seguente risultato che corrisponde alla formola :

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ C:(N_2H \, . \, C_6H_5) \, . \, COOH \end{array} \right.$$

0,1530 gr. di sostanza diedero 14 cc. di azoto misurati a 20° e 759,4 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{14}O_3N_2$
N	10,68	10,37

2).—*Idrazone dell'acido diossimetilenfenilgliossilico (piperonilchetonico)*

(Acido fenilidrazindiossimetilenfenilgliossilico).

Venne ottenuto come il precedente per azione del cloridrato di fenilidrazina sulla soluzione acquosa dell'acido.

Cristallizza dal benzolo caldo. Da principio cercai di purificarlo per cristallizzazione , se non che , essendo poco stabile , scaldato ripetutamente col solvente si trasforma parzialmente in una sostanza giallo-verdastra, insolubile in carbonato sodico, e ciò probabilmente in seguito ad eliminazione di acido carbonico e formazione parziale dell'idrazone corrispondente all' aldeide. Per pu-

rificarlo venne quindi ridisciolto in carbonato sodico e da questa soluzione filtrata, l' acido cloridrico riprecipitò il composto idrazinico.

Si ottiene così una polvere amorfa gialla, che fonde a 149°, insolubile in acqua, solubile negli altri comuni solventi.

Una determinazione di azoto diede un risultato concordante con quello richiesto dalla formola:

$$C_6H_3 \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ C(N_2HC_6H_5) . COOH \end{cases}$$

0,1493 gr. di sostanza fornirono 12,9 cc. di azoto misurato a 18°,4 e 781,85 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{12}O_4N_2$
N	10,17	9,86

3).—*Idrazone dell'acido diossidimetilfenilgliossilico (veratrinchetonico).*

(Acido fenilidrazindiossidimetilfenilgliossilico).

Si ottiene nell'identico modo col quale si prepararono i due precedenti.

Anche questo composto è instabile e non lo si può ottenere cristallizzato perchè subisce una parziale decomposizione per prolungato riscaldamento col solvente. Lo purificai sciogliendolo due volte in carbonato sodico e riprecipitando con acido cloridrico.

Il composto così ottenuto è una polvere amorfa di color giallo chiaro. Fonde a 179°. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell' etere e nel benzolo caldo. La quantità percentuale di azoto trovato corrisponde a quella richiesta dalla formola:

$$C_6H_3 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ C(N_2H . C_6H_5) . COOH \end{cases}$$

Infatti:

0,1568 di sostanza svolsero 13,1 cc. di azoto misurati a 13°,1 e 757 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato $C_{16}H_{16}O_4N_2$
N	9,67	9,33

4)—*Idrazone dell'acido apionilgliossilico* (*apionchetonico*).
(*Acido fenilidrazinapionilgliossilico*).

Si ottiene sotto forma di precipitato voluminoso quando si aggiunge cloridrato di fenilidrazina alla soluzione acquosa dell'acido e si scalda per qualche tempo. Questo composto si altera più facilmente dei due precedenti essendo anche alterabile alla luce. Venne purificato precipitando con acido cloridrico la soluzione acquosa del suo sale sodico. Lo si ottiene così in polvere amorfa di color giallo molto sbiadito. È insolubile nell' acqua e solubile facilmente nei comuni solventi. Fonde a 169-170°. Il risultato di una determinazione d'azoto corrisponde alla formola:

$$C_6H \begin{cases} {}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ C(N_2H \,.\, C_6H_5) \,.\, COOH \end{cases}$$

0,1660 gr. di sostanza diedero 11,6 cc. di azoto misurati a 20° e 763,5 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{16}O_6N_2$
N	8,18	8,14

III.—*Azione dell'idrossilammina sugli acidi chetonici.*

Gli acidi chetonici di cui ho preparato gli idrazoni, non si comportano in modo normale quando vengono trattati con l'idrossilammina.

Facendo agire questa in soluzione alcalina sui sali sodici degli acidi, si dovevano ottenere le ossime corrispondenti, avendo Müller (1) preparato in tal modo l'acido *isonitrosofenilgliossilico.*

I composti da me studiati non subiscono in soluzione alcalina

(1) Berl. Berichte XVI, 1619.

alcuna modificazione e tutti i tentativi fatti per preparare le ossime fallirono.

Per azione del cloridrato di idrossilammina sulla soluzione acquosa calda degli acidi ottenni invece composti più o meno volatili, dotati di odore caratteristico, insolubili nel carbonato sodico e nella potassa. Pei risultati analitici e per le loro proprietà questi composti devono esser considerati come nitrili formatisi probabilmente dalle ossime per simultanea eliminazione di acqua ed anidride carbonica.

1).—*Nitrile piperonilico.*

2 gr. di acido piperonilchetonico sciolti in acqua, vennero fatti bollire con lieve eccesso di soluzione di cloridrato di idrossilammina in apparecchio a ricadere. Il liquido giallo va lentamente decolorandosi mentre si avverte un odore pungente, per evidente formazione di un composto volatile. Dopo un' ora circa di ebollizione la reazione è compiuta e col raffreddamento si depongono aghi bianchi e splendenti esilissimi.

Dopo due cristallizzazioni dall'acqua la sostanza è purissima.

Tale composto è poco solubile nell'acqua, solubilissimo in alcool, etere, benzolo, cloroformio, insolubile nel carbonato sodico e nella potassa.

Ha un odore pungente non disaggradevole, ed è abbastanza volatile col vapore acqueo. Fonde a 94°.

L'analisi diede numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola del nitrile:

$$C_8H_5O_2N$$

I. 0,1928 gr. di sostanza diedero 0,4607 gr. di CO_2 e 0,0658 di H_2O;

II. 0,1860 gr. di sostanza diedero 15 cc. di azoto, misurati a 22° e 762 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_5O_2N$
	I.	II.	
C	65,17	—	65,30
H	3,78	—	3,47
N	—	9,38	9,52

La formazione di questo nitrile può essere spiegata ammettendo che l' ossima, generatasi in una prima fase della reazione, sia, in queste condizioni, poco stabile e si decomponga nel modo indicato dalle seguenti equazioni:

$$\text{I.}\quad C_6H_3\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!>CH \atop CO\,.\,COOH\right. + NH_2OH = H_2O + C_6H\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!>CH_2 \atop C{:}(NOH).COOH\right.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_3\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!>CH_2 \atop C{:}(NOH)\,.\,COOH\right. = H_2O + CO_2 + C_6H_3\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!>CH_2 \atop CN\right.$$

2)—*Nitrile anisico.*

Il trattamento con l' idrossilammina in soluzione alcalina non avendo dato alcun risultato feci bollire in apparecchio a ricadere due grammi di acido in soluzione acquosa con lieve eccesso di idrossilammina. Si avverte subito un odore molto penetrante dovuto alla formazione di un composto molto volatile, che sublima in parte sulle pareti del tubo refrigerante.

Dopo mezz'ora o poco più la reazione è terminata. Col raffreddamento si depongono lunghi cristalli aghiformi esilissimi e lucenti.

Dopo una cristallizzazione dall'acqua il composto si può ritenere sufficientemente puro. Esso si presenta in forma di aghi bianchi, di odore penetrante e dolce, facilmente solubili in alcool, etere, cloroformio, benzolo, solfuro di carbonio, pochissimo solubili nell'acqua ed affatto insolubili nel carbonato sodico e nella potassa. Fondono a 57-58^0.

Tali proprietà bastano già a provare l'identità del composto da me preparato col nitrile dell' acido anisico ottenuto da Henry (1) per azione del calore, del pentasolfuro o pentacloruro di fosforo sull'anisamide. Il punto di fusione trovato da Henry è 56-57^0.

Questa sostanza fu ottenuta altresì da Miller (2) per azione del cloruro di acetile sull' anisaldossima, sebbene questi dia pel composto un punto di fusione più elevato, 61-62^0.

(1) Berl. Berichte II, 667.

(2) Berl. Berichte XXII; 2790.

Anche il risultato di una determinazione d' azoto concorda con la formola:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ CN \end{matrix} \right.$$

0,1542 gr. di sostanza diedero 13,0 cc. di azoto misurati a 22^0 e 760 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C_8H_7ON
N	10,45	10,52

La formazione del nitrile deve anche in questo caso avvenire per scomposizione dell'ossima.

3)—*Nitrile veratrico.*

Si ottiene come i precedenti. Cristallizza dall' acqua in piccoli aghi splendenti. È molto meno volatile dei due nitrili già descritti; possiede un odore analogo, ma meno marcato. Fonde a 67-68^0. È insolubile nel carbonato sodico e nella potassa, pochissimo solubile nell'acqua e facilmente solubile negli altri comuni solventi.

L'analisi diede numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ CN \end{matrix} \right.$$

I. 0,1515 gr. di sostanza diedero 0,3676 gr. di CO_2 e 0,0790 gr. di H_2O;

II. 0,1866 gr. di sostanza diedero 14,2 cc. di azoto misurati a 22^0,8 e 761 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_9O_2N$
	I.	II.	
C	66,17	—	66,25
H	5,79	—	5,52
N	—	9,80	9,59

4)—*Nitrile apionico.*

Facendo bollire la soluzione acquosa dell'acido apionilgliossilico

con cloridrato di idrossilammina, il liquido limpido si intorbida e già a caldo si depongono fiocchi non perfettamente bianchi. Lasciando raffreddare si ha un abbondante precipitato fioccoso, che, essendo affatto insolubile nell'acqua, venne fatto cristallizzare dall'alcool diluito.

Dopo due cristallizzazioni è sufficientemente puro. Questo nitrile è pochissimo volatile ed è dotato di un debole odore che ricorda quello dei precedenti. È insolubile affatto nell'acqua, solubile negli altri solventi ordinarii. Fonde a 135,°5.

L'analisi diede numeri, che concordano perfettamente con quelli richiesti dalla formola del nitrile:

$$C_{10}H_9O_4N.$$

.I 0,1592 gr. di sostanza diedero 0,3385 gr. di CO_2 e 0,0660 gr. di H_2O;

II. 0,2004 gr. di sostanza diedero 12,1 cc. di azoto misurati a 22° e 753 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9O_4N$
	I.	II.	
C	57,98	—	57,97
H	4,60	—	4,34
N	—	6,93	6,76

La costituzione di tale nitrile è quindi con molta probabilità la seguente:

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} > CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ CN \end{array} \right.$$

Paragonando fra di loro le proprietà di questi nitrili vediamo che il loro punto di fusione aumenta in genere col crescere della quantità di ossigeno contenuto nella molecola. All' elevarsi del punto di fusione corrisponde una minore solubilità nell' acqua ed anche una minor volatilità, ad eccezione del nitrile piperonilico, che è più volatile di quello dell'acido veratrico.

Queste relazioni sono riassunte nel seguente quadro :

	Punti di fusione	Solubità in acqua	Volatilità
Nitrile anisico $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CN\end{cases}$	57-58°	abbastanza solubile	molto volat.
Nitrile veratrico $C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2\\CN\end{cases}$	66-67°	poco solubile	poco volat.
Nitrile piperonilico $C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH_2$ $\{CN$	94°	„ „	molto volat.
Nitrile apionico $C_6H\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH_2$ $(OCH_3)_2$ CN	135,°5	insolubile affatto	uon volatile

Bologna. Laboratorio di Chimica generale d. ll'Università.

Sul nitrosoindolo;

Nota di C. ZATTI e A. FERRATINI.

(Giunta il 3 1890).

Gli studi più accurati intorno al comportamento degli indoli con l'acido nitroso sono dovuti al Fischer (1), il quale dimostrò , che danno vere nitrosoammine soltanto quei derivati dell' indolo, i quali contengono i radicali alcoolici in posizione β od α-β. Le nitrosammine della serie indolica finora note sono quelle che derivano dallo scatolo (2), dall' α-β-dimetilindolo (3), dall' α-β-paratri-

(1) L. Annalen 236, 123.
(2) „ 236, 126.
(3) „ 236, 131.

metilindolo (1) e dal β-etilindolo (2). Quest'ultimo fu scoperto recentemente da Amè Pictet e L. Duparc, i quali appunto si servirono delle regole di Fischer per determinare la posizione del radicale alcoolico nel loro prodotto. Queste nitrosammine danno tutte la reazione del Liebermann, e vengono trasformate per azione dell'acido cloridrico e zinco nei composti primitivi. Gli altri indoli producono per azione dell'acido nitroso composti che non sono vere nitrosoammine; così per esempio, l'α-feuilindolo (3) dà una sostanza che contiene il nitrosile in posizione β. Questo corpo non reagisce col fenolo ed acido solforico, e si trasforma per riduzione nell'ammina corrispondente. Intorno al comportamento dell'indolo coll'acido nitroso non esistevano finora che le vecchie osservazioni del Nencki (4), il quale ottenne per azione dell'acido nitrico fumante sopra la soluzione acquosa di indolo una materia rossa a cui egli attribuisce la formula $C_{16}H_{13}N_2NO \cdot HNO_3$ e che chiama un *nitrato di nitrosoindolo.* Questo corpo, la di cui formazione serve nei saggi analitici per riconoscere la presenza dell'indolo nei liquidi acquosi, somiglia assai a quei prodotti che si ottengono da quegli indoli, che secondo Fischer non danno vere nitrosammine.

Le nostre esperienze dimostrano, che per azione dell' acido nitroso, oltre ad un composto, il quale ha i veri caratteri delle nitrosammine, si forma nna sostanza rossa la cui natura è difficile a determinarsi.

Aggiungendo ad una soluzione di 3 gr. di indolo in 100 gr. di acido acetico al 90 per cento, una soluzione di 2 gr. di nitrito sodico in poca acqua, il liquido si colora in rosso intenso. Versandolo nell'acqua mantenuta a 0°, ed agitata fortemente, si separa una sostanza fioccosa, di color rosso mattone, che filtrata alla pompa e seccata nel vuoto sopra acido solforico, prende lo aspetto di una polvere rosso-bruna. Il prodotto trattato a freddo con circa 30 cc. di etere acetico, che si colora intensamente in

(1) Berl. Ber. XXI, 3362.
(2) „ „ XX, 3415.
(3) „ „ XXI, 1071.
(4) „ „ VIII, 722.

rosso, vi si scioglie soltanto in parte, mentre al fondo del recipiente si deposita una polvere giallognola, che raccolta e seccata pesa 1,5 gr. La purificazione di questo composto si eseguisce facilmente trattandolo in soluzione diluita di acetone con nero animale e precipitando il liquido filtrato e convenientemente concentrato, per aggiunta di etere petrolico.

Si ottiene in tal modo un prodotto giallo, cristallino, splendente, che fonde con decomposizione a 171-172°.

L'analisi condusse alla formula di un *nitrosoindolo*.

I. gr. 0,1378 di sostanza secca nel vuoto dettero gr. 0,3330 di CO_2 e gr. 0,0564 di H_2O;

II. gr. 0,1440 di sostanza dettero cc. 22,8 di azoto, misurati a 19°,4 ed a 762,2 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_6N_2O$
	I.	II.	
C	65,89	—	65,75
H	4,54	—	4,10
N	—	19,04	19,17

Questa sostanza ha tutte le proprietà delle nitrosammine. Scaldata su lamina di platino deflagra leggermente, dà la reazione del Liebermann, e viene trasformata nuovamente in indolo per riduzione con zinco ed acido cloridrico in soluzione alcoolica. — Trattando a caldo 0,7 gr. di nitrosoindolo in soluzione alcoolica con acido cloridrico e polvere di zinco, il liquido si colora prima in violetto, poi in rosso cupo e man man che procede la riduzione si va nuovamente decolorando fino ad assumere una leggiera tinta rossigna. Dopo circa 4 ore la soluzione venne resa alcalina e distillata in corrente di vapore acqueo. Siccome la presenza dell'alcool nel distillato manteneva in soluzione l' indolo proveniente dalla riduzione della nitrosammina, si estrasse il liquido con etere. Per evaporazione rimase un piccolo residuo d'una materia oleosa, giallastra, di forte odore indolico, che dopo alcune ore si rapprese in una massa solida. Sciolta nell'etere petrolico, si è depositata per svaporamento del solvente in laminette lucenti, cristalline, che avevano tutti i caratteri dell'indolo.

Il nitrosoindolo è solubile a caldo nell'alcool e nell'etere acetico

colorando i liquidi in rosso, da entrambi questi solventi si deposita per raffreddamento sotto forma di cristalli più o meno colorati. Nell' acido acetico glaciale ed in quello al 50 per cento il nitrosoindolo si scioglie facilmente a caldo ma decomponendosi in modo profondo; il liquido dapprima rosso diventa in seguito quasi nero. È insolubile nell'acqua, nel benzolo e nell'etere tanto a caldo che a freddo. Il suo migliore solvente è l'acetone ove a caldo è facilmente solubile. Trattato con potassa caustica concentrata e riscaldando leggermente, si scioglie con colorazione prima gialla e poi rossa. Diluendo con acqua si ottiene un liquido giallo, che diventa nuovamente rosso per aggiunta di acido cloridrico concentrato, mentre si separano fiocchi di una sostanza rossa. L'acido nitrico concentrato attacca violentemente il nitroscindolo a temperatura ordinaria, con colorazione rossa intensa del liquido. Coll'acido cloridrico comune il nitrosoindolo rimane inalterato a freddo, ma riscaldando leggermente si scioglie formando una soluzione rosso-violetta. Le soluzioni nitrica e cloridrica del nitrosoindolo danno con acqua un precipitato fioccoso rosso.

Sebbene il composto ora descritto presenti i caratteri delle nitrosammine, pure non crediamo che gli competa la formola semplice

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown \underset{NO}{N} \diagup \end{matrix} CH ,$$

perchè il suo punto di fusione è troppo elevato, se lo si compara con i punti di fusione degli altri nitrosoindoli conosciuti. Il nitrososcatolo è liquido a temperatura ordinaria, l'α-β-dimetilnitrosoindolo fonde a 61-62^0 e la nitrosammina dell'α-β-para-trimetilindolo fonde a 73^0.

È probabile perciò, che la formula del composto da noi ottenuto debba essere raddoppiata, ma non abbiamo potuto dimostrare coll'esperienza questa supposizione, perchè il nitrosoindolo non si scioglie nei liquidi che servono ordinariamente alle determinazioni del peso molecolare col metodo di Raoult, senza alterarsi notevolmente. Sarà forse possibile di servirsi delle soluzioni acetoniche per applicarvi il metodo elaborato recentemente dal Beckmann (1),

(1) Zeitschrift für Physikalische Chemie IV, 532.

che si fonda sull'innalzamento del punto di ebollizione delle soluzioni. Se, come è probabile, la sua formula deve essere raddoppiata, il nitrosoindolo potrebbe avere questa costituzione:

$$\begin{array}{c} C_6H_4\langle \begin{array}{c} CH = CH \\ N\,.\,N \end{array} \quad HC = HC \rangle C_6H_4 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & N\,.\,N & — & N\,.\,N & & \\ & & | & & | & & \\ & & O & — & O & & \end{array}$$

Per completare la descrizione dei nostri studi, ci rimane ancora a dare qualche cenno sul composto solubile nell'etere acetico, che si forma assieme al nitrosindolo ora descritto e di cui è forse un prodotto di decomposizione.

Dalla soluzione nell'etere acetico colorata intensamente in rosso, convenientemente concentrata, si separa per aggiunta di etere petrolico e mediante energica agitazione del liquido, una sostanza rossa fioccosa, mista a materia resinosa, che aderisce in gran parte alle pareti del recipiente.

Il prodotto rosso, purificato per nuovi trattamenti con etere petrolico ed etere acetico, pare non dia più la reazione del Liebermann. È solubilissimo nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone; la sua difficile purificazione non ci ha permesso di proseguirne lo studio.

Abbiamo preparato anche il nitrato di nitrosoindolo del Nencki, operando esattamente come egli prescrive. — Trattando 250 cc. di una soluzione acquosa satura di indolo con 6 cc. di acido nitrico fumante, il liquido si colora subito in rosso e si separa un precipitato fioccoso color rosso-mattone. Questo composto, che è completamente solubile nell'etere acetico, non dà, a quanto sembra, la reazione del Liebermann ed ha un comportamento analogo alla sostanza rossa sopra descritta.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sintesi degli acidi indolcarbonici;

Nota di CARLO ZATTI e ADOLFO FERRATINI.

(*Giunta il 3 agosto 1890*).

L'α-metilindolo ed il β-metilindolo danno entrambi, con uguale facilità, per azione dell'anidride carbonica in presenza di sodio metallico, i corrispondenti acidi carbonici (1), e per conseguenza il residuo carbossilico va ad occupare nei metilindoli con la stessa facilità tanto la posizione α che la posizione β. Questo fatto faceva già prevedere nell'indolo un comportamento diverso da quello del pirrolo, essendo noto che quest'ultimo dà quasi esclusivamente l'acido α-pirrolcarbonico. In seguito agli studii fatti ultimamente sul modo di comportarsi dell'indolo con l'anidride acetica (2), per cui si forma il β-acetilindolo, era probabile, che anche l'anidride carbonica agisse sull' indolo in modo analogo. Le nostre esperienze dimostrarono, che la reazione avviene realmente nel modo preveduto. Per azione dell'anidride carbonica e sodio metallico sull' indolo, si ottiene quasi esclusivamente l'acido β-indolcarbonico, mentre l'acido α-indolcarbonico non si forma che in piccola quantità. Ciò è appunto il contrario di quanto si avvera nel pirrolo, perchè questo dà di preferenza l'acido α-carbonico.

Si riscaldò in una stortina col collo rivolto all'insù ed immersa in un bagno di lega di piombo e stagno, una parte di sodio metallico e cinque parti di indolo in una lenta corrente di anidride carbonica secca, prima per tre ore a 230-240°, poi per un' ora a 240-280°. Per ultimo la temperatura venne portata fino a 300°. Il sodio si va sciogliendo nella massa fusa, mentre l' indolo, che si volatizza, si condensa sulle pareti meno calde della stortina e ricade. A reazione finita il tutto ha l' apparenza di una massa biancastra mista ad indolo libero e poco sodio inalterato. Si scioglie il sodio con alcool, e si trasporta con acqua il contenuto della stortina in un pallone, da cui, per distillazione in corrente di vapor acqueo, si elimina tutto l'indolo libero. La soluzione che

(1) Rendiconti Acc. Lincei, 1° semestre IV, 741.—Berl. Berichte XXI, 1925. — Gazzetta Chimica XVIII, 80.

(2) Berl. Berichte XXIII, 1359.

rimane nel pallone viene filtrata ed acidificata con acido solforico diluito. Si separa una sostanza giallognola, che si raccoglie sopra filtro con aiuto della pompa. Per purificarla l'abbiamo trasformata di nuovo nel sale sodico, che viene poi scomposto con acido cloridrico diluito. L'acido libero, che si separa sotto forma di squamette lucenti e giallastre, venne sciolto nell'etere acetico e la soluzione, scolorata con nero animale, venne precipitata per aggiunta di etere petrolico. Da 10 gr. di indolo si ebbero 3 gr. di acido greggio e si ricuperarono 5 gr. di indolo inalterato.

Il composto così ottenuto ha tutte le proprietà dell'acido β-indolcarbonico, ottenuto per la prima volta da Ciamician e Zatti per ossidazione dello scatolo con potassa fondente (1). Noi abbiamo trovato in tubetto chiuso un punto di fusione un po' più elevato a 218°.

L'analisi venne a confermare la formola già nota di questo composto:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C \cdot COOH \\ \| \\ CH \\ NH \end{matrix}$$

0,1904 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,4672 gr di CO_2 e 0,0802 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7NO_2$
C	66,91	67,08
H	4,68	4,35

Etere metilico. Per preparare questo composto si riscalda il sale argentico dell'acido β-indolcarbonico in tubo chiuso a 100° con un eccesso di joduro di metile. Il prodotto della reazione esaurito con etere dà, per distillazione del solvente un residuo bruno, che disciolto in alcool diluito e decolorato con nero animale, precipita, per aggiunta di acqua, sotto forma di aghetti appiattiti, che

(1) Accad. Lincei IV, 1° semestre 746—Berl. Berichte XXI, 1929—Gazzetta Chimica XVIII, 386.

fondono a 147-148°. All'analisi si ottennero numeri corrispondenti alla formola:

$$C_9H_6NO_2 . CH_3$$

0,1934 gr. di sostanza diedero 0,4874 gr. di CO_2 e 0,0942 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9NO_2$
C	68,71	68,57
H	5,40	5,14

Le acque madri, da cui fu separato per filtrazione l'acido descritto, vennero convenientemente concentrate ed esaurite con etere. Il prodotto ottenuto per svaporamento dell'estratto etereo, è solubile nel carbonato sodico, ed il liquido alcalino dà, per acidificazione con acido cloridrico diluito, una sostanza giallognola, amorfa, formata da un miscuglio dei due acidi indolcarbonici. In seguito alla maggior solubilità dell'acido α-indolcarbonico nel benzolo si riuscì a separarlo dal suo isomero ed a riconoscerlo al suo punto di fusione ed alle sue altre proprietà caratteristiche.

Per azione dell'anidride carbonica sull'indolo in presenza di sodio metallico si ottiene quindi un miscuglio costituito per la maggior parte dall'acido β-indolcarbonico. Tale reazione si presta perciò molto bene alla preparazione di questo acido. Abbiamo anche tentato di ottenere l'acido β-indolcarbonico, riscaldando l'indolo con carbonato ammonico, in tubo chiuso, analogamente a quanto fecero Ciamician e Silber (1) per preparare l'acido α-carbopirrolico, ma senza arrivare a nessun risultato.

È noto che gli acidi α-carbopirrolici danno con facilità le imminanidridi somiglianti alla pirocolla, ciò che, secondo le esperieze di Magnanini (2), non possono fare gli acidi β-pirrolcarbonici.

Siccome l'acido α-indolcarbonico viene trasformato in imminanidride, per riscaldamento con anidride acetica (3), era interessante

(1) Gazzetta Chimica XIV, 162 — Berl. Berichte XVII, 1150.

(2) Berl. Berichte XXI, 2875 — Acc. Lincei IV, 2° semestre, 176 — Gazzetta Chimica XVIII, 551.

(3) Ciamician e Zatti. Berl. Berichte XXI, 1931—Gazz. Chimica XVIII, 391 — Acc. Lincei IV, 1° semestre, 750.

vedere se la regolarità osservata nella serie del pirrolo fosse valevole anche nella serie dell'indolo.

L'esperienza corrispose all'aspettativa perchè l'acido β-indolcarbonico non è capace di dare l'imminanidride corrispondente.

Noi facemmo bollire in un apparecchio a ricadere, riscaldando a bagno di olio per la durata di circa mezz'ora, una parte di acido β-indolcarbonico puro e 5 parti di anidride acetica. Scacciato, per distillazione a pressione ridotta, l' eccesso di anidride acetica, ottenemmo un residuo oleoso, il quale non si modificò per ulteriore riscaldamento a 200-240°.

Il prodotto formatosi, che si solidifica per trattamento con benzolo, è abbastanza solubile a caldo nell'acido acetico ed è soltanto parzialmente solubile nel carbonato sodico freddo, anche se la soluzione del carbonato sodico è piuttosto concentrata. Si potè in tal modo separare il prodotto formatosi dall'acido rimasto inalterato. La purificazione di questa sostanza è difficile, e noi ci accontentammo perciò di dimostrare, che si tratta probabilmente di una *anidride mista dell'acido β-indolcarbonico e dell'acido acetico:*

$$C_8H_6NCO . O . CO . CH_3 ,$$

perchè, per prolungata ebollizione con carbonato sodico, viene completamente scissa in acido β-indolcarbonico ed acido acetico.

Noi abbiamo potuto dimostrare con tutto il rigore la presenza dei due acidi nel liquido alcalino.

È molto probabile che la formazione delle pirocolle, sia sempre preceduta da quella di un anidride mista simile alla nostra, più o meno stabile. Questa si scompone, col riscaldamento, nel caso degli acidi α-carbopirrolici e dell'acido α-indolcarbonico in acido acetico e nell' imminoanidride relative, mentre nel caso dell' acido β-indolcarbonico la reazione non ha luogo, e l'anidride mista resiste all'azione del calore.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale dell'Università.

Sull'azione del joduro di metile sull'indolo;

Nota di C. ZATTI e A. FERRATINI.

(*Giunta il 3 agosto 1890*).

La strana metamorfosi che subisce il pirrolo per azione del joduro di metile, richiedeva uno studio analogo sopra l'indolo, massime per stabilire in modo definitivo se anche in questo caso potesse effettuarsi una completa sostituzione degli idrogeni tetrolici col metile.

Gli studi di Ciamician e Anderlini (1) e quelli di Anderlini (2) sopra l'azione del joduro di metile sul pirrolo condussero alla scoperta di una *pentametildiidropiridina* :

$$CCH_3$$
$$CH_3C \quad CCH_3$$
$$CH_3C \quad CH_2$$
$$NCH_3$$

Da questa, per azione ulteriore del joduro di metile, si ottiene una *eptametildiidropiridina*, la di cui formola di costituzione non fu ancora bene determinata, ma che certamente differisce dalla prima per la presenza di due gruppi metilici in più. Supponendo che la maggiore stabilità del gruppo indolico rendesse più semplice l'andamento di queste reazioni, ci sembrò opportuno di studiare l'azione del joduro di metile sull'indolo.

I risultati non corrisposero però pienamente alle nostre previsioni; la reazione è molto complessa anche nell' indolo e merita uno studio prolungato, che per ora siamo costretti ad interrompere.

---

(1) Berl. Berichte XXI, 2855 — Gazz. Chim. XVIII, 557 — Acc. Lincei IV, 2° semestre, 1.

(2) Berl. Berichte XXII, 2506—Gazz. Chimica XX, 55,61 — Acc. Lincei V, 2° semestre 54, 58.

Nello scorso anno Ciamician e Zatti (1) giunsero alla conclusione che per azione del joduro di metile sull'indolo si ottiene una base idrochinolica perfettamente identica a quella che Fischer e Steche (2) prepararonó dall'α-metilindolo, vale a dire la dimetildiidrochinolina. Era interessante di studiare l' ulteriore comportamento di questa base col joduro di metile.

A tale scopo una parte di alcaloide, preparato col solito metodo partendo dall'indolo, fu posto a reagire con tre parti di joduro di metile. L' operazione venne compiuta in un palloncino munito di refrigerante a ricadere, ed in un atmosfera di anidride carbonica secca. Il liquido si colora in rosso, e già a freddo comincia a formarsi un composto cristallino, che aumenta riscaldando leggermente il miscuglio per circa mezz' ora a b. m. Si scaccia l' eccesso di joduro di metile e si trasporta su filtro con alcool assoluto il composto formatosi. Dopo averlo lavato prima con alcool e poi con etere, lo si cristallizza alcune volte dall' alcool assoluto bollente. In tal guisa si ottengono laminette bianche cristalline, che cominciano a decomporsi verso i 200^0 e fondono sopra i 250^0.

L'analisi diede risultati, che corrisposero alla formola del jodometilato di una dimetildiidrochinolina, o del jodidrato di una trimetildiidrochinolina.

0,2250 gr. di sostanza seccata nel vuoto, diedero 0,3952 gr. di CO_2 e 0,1180 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}NI$
C	47,90	47,84
H	5,82	5,31

Da questo sale si ottiene, per distillazione con potassa, la base libera, la quale combinata con l' acido jodidrico forma un composto, che purificato per cristallizzazioni dall'alcool assoluto, fonde

(1) Berl. Berichte XXII, 1976 — Gazz. Chimica XX, 91 — Acc. Lincei V, 2° semestre, 110.

(2) L. Annalen 242, 353.

a 253°, ed è perfettamente identico al sale precedente. È probabile quindi che si tratti di un jodidrato di trimetildiidrochinolina.

0,2466 di sostanza, secca nel vuoto, diedero gr. 0,4336 di CO_2 e gr. 0,1228 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}NI$
C	47,95	47,84
H	5,53	5,31

Il Dott. G. B. Negri trovò perfetta identità tra le forme cristalline dei due sali analizzati.

Identità del iodidrato della trimetildiidrochinolina

con il jodometilato della dimetildiidrochinolina.

L'identità di queste due sostanze si deduceva già con certezza dalle osservazioni microcristallografiche istituite sulle due sostanze.

I risultati dello studio macroscopico ne confermano l' identità ed altresì il sistema cristallino già stabilito prima in seguito alle osservazioni microscopiche.

Sistema cristallino: trimetrico.

Costanti cristallografiche: $a:b:c = 0,73619:1:0,44135$.

Forme osservate: (110), (120), (111), (010).

Nel seguente quadro vengono riassunti i risultati delle misure e del calcolo:

	MISURE							Calcolo	Diff. fra oss. e calcolato
	Iodidrato di trimetildi-idrochinolina			Iodometilato di dimetildiidro-chinolina					
	Medie	n	limiti	Medie	n	limiti	Medie comb.		
120 : $\bar{1}20$	68°,21'	2	68,13';68°,29'	68°,22'*	10	68°,16—68°29'	68,°22'	68°,22'	—
120 : $1\bar{2}0$	111,39	1	—	111,38	6	111,26—111,46	111,38	111,38	—
110 : $1\bar{1}0$	72,26	2	72,30—72,22	72,31	1	—	72,28	72,43	—15'
120 : 110	19,32 ½	2	19,31—19,34	19,32	2	19,16—19,48	19,32	19,27	5
120 : 111	55,37	2	55,44—55,30	55,44 *	10	55,38—55,53	55,43	55,44	— 1
110 : 111	53,27	1	—	53,23	1	—	53,25	53,20	5
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	73,18	1	—	73,14	2	73,18—73,10	73,15	73,20	— 5
120 : $1\bar{1}1$	91,19 ½	2	91,24—91,15	91,22	6	91,17—91,26	91,21	91,18	3
010 : 111	69,17	2	69,56—68,38				69,17	69,16	1
$\bar{1}10$: $\bar{1}\bar{1}1$				80,02	1		80,02	79,15	15
111 : $\bar{1}11$								57,29	
111 : $1\bar{1}1$								41,28	

° Misurati in un cristallo di un'ultima preparazione.

L'errore medio fra osservazione e calcolo è uguale a 5'.

I cristalli studiati sono piccolissimi, generalmente prismatici; allungati secondo [001].

La forma (110) presenta facce strette ed in numero incompleto. Le facce di (120) sono ampie, piane e riflettono al goniometro immagini semplici, però alquanto diffuse.

L'ottaedro (111) ha faccie di estensione assai variabile e spesso in numero non completo. La [010] fu riscontrata soltanto una volta nel primo preparato.

Sopra le facce dei due prismi si nota costantemente estinzione retta.

Attraverso le facce (120) esce un asse ottico. Altre osservazioni ttiche non fu possibile istituire.

Il fatto però che questo composto presentava un punto di fusione identico a quello del jodidrato ottenuto da Fischer e Steche per azione del joduro di metile sull' α-metilindolo in tubo chiuso, fece nascere il dubbio che l'alcaloide descritto da questi due chimici come una dimetildiidrochinolina contenesse invece un metile di più. Di fatti l'analisi del sale preparato dall'α-metilindolo, operando esattamente come prescrivono Fischer e Steche (1), diede numeri concordanti con la formola del jodidrato della trimetildiidrochinolina.

I. 0,2282 gr. di sostanza, secca nel vuoto, diedero 0,4022 gr. di CO_2 e 0,1162 gr. di H_2O;
II. 0,2056 gr. di sostanza, secca nel vuoto, diedero 0,1598 gr. di joduro d'argento.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{16}NI$
	I.	II.	
C	48,02	—	47,84
H	5,61	—	5,31
I	—	42,00	42,19

L' interpretazione inesatta data da Fischer e Steche alla reazione, si spiega facilmente, perchè l'aumento di un atomo di carbonio non determina nella composizione centesimale della base libera, che essi analizzarono, differenze maggiori di quelle che stanno entro i limiti d'errore d'analisi. Ecco difatti le cifre richieste dalle due formole:

	Dimetildiidrochinolina $C_{11}H_{13}N$	Trimetildiidrochinolina $C_{12}H_{15}N$
C	83,02	83,23
H	8,17	8,67

(1) Liebig's Annalen 242, 353.

Nella diretta metilazione dell'indolo e dell'α-metilindolo vengono fissati quindi rispettivamente quattro o tre gruppi metilici, e la base, che si ottiene, deve ritenersi come corrispondente alla pentametildiidropiridina, ed identica probabilmente alla trimetildiidrochinolina, che E. Fischer ed A. Steche ottennero dall' α-β-dimetilindolo (1). Questa ha difatti lo stesso punto di ebollizione della base preparata dall'α-metilindolo.

```
            CH3                          H    CH3
            C                            C    C
  CH3 . C /   \\ C . CH3          HC //  \ C /  \\ C . CH3
        ||      |                    |     ||      |
  CH3 . C \   / CH2               HC \\  / C \   / CH2
            N . CH3                      C      N . CH3
                                         H
```

Rimane ora a spiegarsi come il joduro di metile agendo sulla trimetildiidrochinolina riproduca in parte il jodidrato della base stessa.

Che ciò avvenga realmente non solo a pressione ordinaria, ma ancora ad elevata pressione lo provò l'azione del joduro di metile sulla base libera in tubo chiuso a 100°. Il prodotto cristallino, che si ottenne, purificato nel modo già indicato, diede all' analisi numeri corrispondenti alla formola:

$$C_{12}H_{16}NI \ .$$

0,3053 gr. di sostanza, secca nel vuoto, dettero gr. 0,5378 di CO_2 e 0,1514 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{16}NI$
C	48,01	47,84
H	5,50	5,31

(1) Liebig's Annalen 242, 364.

Molto probabilmente perciò la reazione avviene secondo la seguente eguaglianza :

$$2C_{12}H_{15}N + 2CH_3I = C_{12}H_{13}(CH_3)_2NHI + C_{12}H_{16}NI$$

Operando a bagno maria e a pressione ordinaria una gran parte dell'alcaloide rimane inalterata e perciò conviene eseguir la reazione a 100° in tubo chiuso. In questo modo i rendimenti sono soddisfacenti e soltanto una piccola parte della base resta allo stato libero.

13 gr. di trimetildiidrochinolina pura furono posti in tubi chiusi con un eccesso di joduro di metile. Riscaldando per 3 ore a 100°, il contenuto del tubo si rapprende in una massa cristallina colorata in rosso, e rimangono solo poche goccie di liquido, che si scaccia riscaldando leggermente a bagno maria. Si trasporta il contenuto del tubo sopra filtro con etere anidro, e si lava con etere acetico. In questo modo si ottiene un prodotto quasi bianco, perchè la maggior parte della materia colorante rossa passa nel liquido. Seccato nel vuoto pesa 22 gr. invece di 23,6 gr. che dovrebbero formarsi secondo l'equazione suaccennata. Il rendimento quindi è quasi quantitativo.

La differente solubilità nell'alcole assoluto dei due sali contenuti nel prodotto della reazione, rende abbastanza facile la loro separazione. Da 22 gr. di miscuglio ottenemmo gr. 9,7 del jodidrato della trimetildiidrochinolina e 10 gr. del sale più solubile. Una porzione di questo ultimo venne purificata ulteriormente sciogliendola nell'alcool assoluto e precipitando il liquido con etere anidro. Si ottiene così una sostanza cristallina lievemente colorata in roseo, che fonde con decomposizione a 169°.

All'analisi dette numeri concordanti con la formola del *jodidrato della pentametildiidrochinolina :*

$$C_{12}H_{13}(CH_3)_2N \,.\, HI \text{ oppure } C_{12}H_{14}(CH)_3N \,.\, CH_3I \,.$$

I. 0,1684 gr. di sostanza, secca nel vuoto, dettero 0,3138 gr. di CO_2 e 0,0978 gr. di H_2O;

II. 0,1480 gr. di sostanza, secca nel vuoto, dettero 0,2758 gr. di CO_2 e 0,0844 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{14}H_{20}NI$
C	50,81	50,81	51,06
H	6,44	6,33	6.07

Questo sale viene decomposto dalla potassa formando un liquido oleoso, che arrossa all'aria e che si scioglie facilmente negli acidi diluiti. Col cloruro di platino dà un cloroplatinato molto solubile, che cristallizza in aghi gialli. Il comportamento del joduro ottenuto dalla trimetildiidrochinolina ricorda quindi notevolmente quello del jodometilato di chinolina.

Se si distilla il joduro descritto con liscivia di potassa, passa un olio che all' aria si colora in rosso meno facilmente della trimetildiidrochinolina, e che è anche meno volatile di questa.

Questa base potrebbe quindi avere una costituzione analoga a quella della *eptametildiidropiridina* che si ottiene dal pirrolo:

```
                                          H   CH3
            C.CH3                         C    C
 CH3.C//    \\C.CH3              HC//  \C/  \\CCH3
     ||       |                    |    ||    |
 CH3.C\     /C(CH3)2             HC\\  /C\   /C(CH3)2
        N                             C     N
       CH3                            H    CH3
 Eptametildiidropiridina       Pentametildiidrochinolina.
```

Per risolvere definitivamente il problema è necessario di studiare ulteriormente in modo comparativo questi due alcaloidi, ciò che ci proponiamo di fare nel prossimo anno accademico.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale dell'Università.

Sulla β-isoamilnaftalina;

di G. ODDO ed E. BARABINI.

(*Giunta il 4 agosto 1890*).

Parecchi omologhi superiori della naftalina si sono già ottenuti per sintesi sia col metodo generale di Fittig e Tollens sia con quello di Friedel e Krafts.

Col primo metodo è stata più agevole la preparazione dei composti in cui la catena laterale va a legarsi nel posto α, e ciò semplicemente perchè più facile è riuscita finora la preparazione dei derivati alogenati α della naftalina.

Col secondo metodo è notevole come la catena laterale vada a legarsi nel posto β del nucleo: ciò si è supposto talvolta per esclusione, non corrispondendo i caratteri dei nuovi composti (specialmente il punto di fusione dei picrati) con quelli degli isomeri α conosciuti con precedenza. Da alcuni casi speciali però non crediamo si possa essere autorizzati a ricavarne una regola generale per fissare la costituzione dei nuovi omologhi, e tanto meno poi perchè il cloruro di alluminio pare che eserciti una certa azione anche sui radicali alcoolici (1). Il metodo di Friedel e Krafts può quindi usarsi per la naftalina a posteriori, ovvero richiede sempre la conferma diretta o indiretta con quello di Fittig e Tollens.

Avendo ottenuto col metodo descritto da una di noi (2) in breve tempo una buona quantità di β-bromonaftalina ne abbiamo preparato l' isoamilnaftalina per confrontarla con quella ottenuta da Roux (3) per l' azione del cloruro di alluminio sulla naftalina e sul bromuro di amile.

In un pallone che conteneva gr. 200 di etere anidro furono versati gr. 40 di β-bromonaftalina cristallizzata e disseccata nel vuoto, gr. 35 di bromuro d' isoamile (piccolo eccesso) e gr. 15 di sodio in lamelle sottili. A freddo non si manifestò alcuna reazione e perciò si mise a caldo a ricadere per circa sei ore. Dopo raffred-

(1) Bulletin de la société chimique t. 41, p. 380.
(2) Gazzetta Chimica, XX, 639.
(3) Bull., l. c.

damento si filtrò, si lavò il residuo con etere ed il filtrato, liberato dall'etere, fu sottoposto alla distillazione frazionata.

Trascurate le prime porzioni si raccolse il liquido che passò tra 285-295^0 (era la maggior parte). Il residuo nel pallone dopo raffreddamento diventò solido: era ββ-dinaftile.

La porzione bollente tra 285-295^0 fu fatta ricadere sul sodio e ridistillata due volte. Ottenemmo così un liquido incoloro, bollente a pressione ordinaria tra 289-292^0 che analizzammo.

gr. 0,1190 di sostanza fornirono gr. 0,3972 di CO_2 e gr. 0,1002 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{18}$
C	91,03	90,91
H	9,35	9,09

Aggiungendo ad una soluzione alcoolica satura a freddo di acido picrico una soluzione alcoolica d' isoamilnaftalina nè a freddo, nè riscaldando si deposita il picrato, poichè esso è molto solubile in alcool. Svaporando un po' il solvente cristallizza, e ricristallizzato da un miscuglio di alcool e ligroina si presenta in fini aghi gialli, p. f. 108-110^0.

Per tutti i caratteri quindi l' isoamilnaftalina da noi ottenuta corrisponde con quella descritta da Roux.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università.

Sui composti sodici delle anilidi e delle ammine aromatiche;

di GAETANO MINUNNI.

Nell'ultimo fascicolo (1) dei rendiconti della società chimica te-

(1) Berichte ecc. t. XXIII, pag 2587.

desca C. Paal e G. Otten pubblicano i risultati di un lavoro sull'azione di alcune combinazioni organiche alogenate sui composti sodici delle anilidi.

Anch'io avevo intrapreso, tempo addietro, una serie di ricerche sul medesimo argomento, allo scopo di accrescere le nostre conoscenze su detti composti sodici finora poco studiati, e di tentare con essi alcune sintesi che mi sembravano offrire un certo interesse.

Essendo costretto, in seguito alla pubblicazione dei sullodati chimici, ad abbandonare lo studio delle anilidi, espongo in questa nota, sommariamente, i concetti che mi avevano guidato in queste ricerche, i risultati ottenuti finora ed alcuni fatti riguardanti la reazione fra il sodio e le ammine aromatiche.

Mi sembrò interessante studiare anzitutto l'azione dell'etere cloroacetoacetico sui composti sodici delle anilidi ed in virtù di reazioni analoghe a quella espressa dalla equazione seguente :

$$\begin{array}{l} CO-CH_3 \\ | \\ CH-Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaN\begin{array}{l} \diagup COCH_3 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} = NaCl + \begin{array}{l} CO-CH_3 \\ | \\ CH-\;N\begin{array}{l} \diagup COCH_3 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array},$$

tentare d'introdurre un residuo azotato al posto di uno degli atomi d'idrogeno del metilene dell'etere acetoacetico. Verificandosi questa reazione si sarebbe ottenuta una sostanza, la cui costituzione faceva prevedere tre ordini di reazioni molto importanti.

Per condensazione interna, per sdoppiamento chetonico e per sdoppiamento acido era possibile passare dal prodotto ottenuto rispettivamente ad un derivato dell' indolo, al fenilammidoacetone (rappresentante di una classe di sostanze sconosciuta) ed alla fenilglicocolla, come è facile rilevare dalle equazioni seguenti :

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccccc} & CH & & & \\ HC & \diagup\diagdown & C\;H & O & CCH_3 \\ | & & \| & & | \\ HC & & C & H & CCOOC_2H_5 \\ & \diagdown\diagup & & \diagdown\;\diagup & \\ & CH & & N & \\ & & & | & \\ & & & COCH_3 & \end{array} = H_2O + \begin{array}{ccccc} & CH & & & \\ CH & \diagup\diagdown & C & - & CCH_3 \\ | & & \| & & \| \\ CH & & C & & CCOOC_2H_5 \\ & \diagdown\diagup & & \diagdown\;\diagup & \\ & CH & & N & \\ & & & | & \\ & & & COCH_3 & \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH - N\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown COCH_3 \end{array} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2NHC_6H_5 \end{array} + CH_3COOH + CO_2 + C_2H_5OH$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH - N\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown COCH_3 \end{array} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3H_2O = \begin{array}{l} CH_2 - NHC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + 2CH_3COOH + C_2H_5OH$$

L'esperienza ha però provato che, trattando l' etere cloroaceto-acetico con i composti sodici delle anilidi, non si ottengono sostanze dalla formola:

$$\begin{array}{l} CO \, . \, CH_3 \\ | \\ CH - N\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} ,$$

ma che si rigenerano invece le anilidi, formandosi contemporaneamente in piccola quantità altre sostanze la cui natura non fu chiarita. Si operò col composto sodico dell'acetanilide e con quello della formanilide.

Molto probabilmente in questa reazione si forma dapprima, con eliminazione di cloruro sodico, il composto previsto dalla teoria, che in una seconda fase in presenza dell' acqua che s'impiega per separare il cloruro sodico dai prodotti organici, si decompone rigenerando l'anilide.

A risultati affatto identici sono pervenuti Paal ed Otten.

Io tenterò di realizzare le reazioni cui ho precedentemente accennato partendo direttamente dai composti sodici delle ammine.—

I metalli alcalini reagiscono, come è noto, con l'anilina, ma con differente energia; le esperienze di Merz e Weith hanno infatti provato che il potassio si scioglie facilmente nell' anilina bollente con sviluppo d'idrogeno e formazione di un miscuglio di composto monopotassico e bipotassico. Nelle identiche condizioni il sodio non esercita invece nessuna azione sull'anilina ed io ho osservato che la p-toluidina si comporta nello stesso modo. Se si riscalda invece il miscuglio di anilina e sodio per qualche ora a 200° in tubo chiuso, la reazione avviene, e si forma un prodotto solido.

Questo fatto è stato osservato, parecchi anni fa, da Armstrong (1), ma nè da lui nè da altri furono istituite, per quanto io mi sappia, delle esperienze per stabilire la costituzione del prodotto della reazione. A questo scopo io ho già fatto agire sulla sostanza in questione, sospesa nell' etere secco, il cloruro di benzoile ed ho osservato che la reazione avviene con grande energia.

Ho ottenuto con buonissimo rendimento una sostanza bianca che molto probabilmente è un miscuglio di benzanilide e di dibenzanilide; sotto il microscopio vi si osservano infatti oltre alle laminette, anche degli aghi sottili ed è appunto in aghi che cristallizza la dibenzanilide di Gerhardt; un campione cristallizzato ripetutamente dall' alcool fondeva a 160-161°, il che non prova però che la sostanza sia benzanilide, dappoichè Lossen ha provato che la dibenzanilide non fonde a 137°, come aveva affermato Gerhardt bensì a 161°.

Chiarita la natura del derivato benzoilico, tratterò con un joduro alcoolico il composto sodico per stabilirne nettamente la costituzione; in seguito studierò il suo comportamento con l' etere cloroacetoacetico per tentare di ottenere il composto

$$\begin{array}{l} CO\,.\,CH_3 \\ | \\ CH - N \begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

che contenendo un solo residuo acido unito all'azoto dovrebbe es-

(1) Berichte ecc. t. VI, p. 149.

sere più stabile del corrispondente derivato dell' acetanilide.

Pubblico questa nota preliminare per non vedermi nuovamente costretto ad interrompere lavori già incominciati.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università.

Sopra un nuovo isomero del sale verde del Magnus;

Ricerche di ALFONSO COSSA.

(*Giunta il 4 Agosto 1890.*)

I.

Finora si conoscono quattro combinazioni ammoniacali del platino, lo quali hanno una eguale composizione centesimale corrispondente alla formola generale :

$$Pt_n\,(NH_3)_{2n}\,Cl_{2n}$$

Seguendo l'ordine cronologico della loro scoperta, questi isomeri sono :

1° Il sale verde del Magnus; cloroplatinito di platosodiammina

$$Pt\,(NH_3)_4\,Cl_2\;,\;Pt\,Cl_2\,.$$

2° Il cloruro della seconda base di Reiset; cloruro di platosammina

$$Pt\begin{cases}NH_3—Cl\\NH_3—Cl\end{cases}$$

3° Il cloruro della base di Peyrone ; cloruro di platososemidiammina

$$Pt\begin{cases}NH_3—NH_3—Cl\\Cl\end{cases}$$ [1]

4° Il cloroplatinito della base di Cleve; cloroplatinito di platosomonodiammina :

$$2\,(Pt\,(NH_3)_3Cl_2)\;,\;PtCl_2\,.$$

Studiando le proprietà di uno dei corpi che si ottengono quando

(1) Relativamente ai fatti ed alle considerazioni che condussero ad ammet-

si fa agire per molto tempo una soluzione concentrata di nitrato d'ammoniaca sul sale verde del Magnus, ho trovato che oltre ai quattro isomeri sopra indicati ne esiste un altro. Questo nuovo isomero ha una funzione chimica affatto differente da quella degli altri; esso cioè può essere considerato come la combinazione di una molecola di cloruro di platosodiammina (cloruro della prima base di Reiset) $Pt(NH_3)_4Cl_2$ con due molecole di un cloruro di una nuova base ammoniaco-platinosa: $Pt\langle{}^{NH_3-Cl}_{Cl}$ e che io propongo chiamare *cloruro di platososemiammina*, perchè contiene una quantità di ammoniaca che è eguale alla metà di quella che si trova nelle combinazioni di platosammina. Pertanto la formola chimica razionale spettante al nuovo isomero sarebbe la seguente:

$$2\left(Pt\langle{}^{NH_3-Cl}_{Cl}\right),\ Pt(NH_3)_4Cl_2\,.$$

In questa Memoria esporrò brevemente le esperienze che ho eseguito e le considerazioni, che a mio parere dimostrano la esistenza di un nuovo isomero del sale verde del Magnus, avente una struttura corrispondente alla formola sopraindicata.

Il mio lavoro ebbe origine non già dall'idea preconcetta di trovare una nuova base ammoniacale del platino contenente una sola molecola di ammoniaca, ma bensì dal desiderio di conoscere se la sostanza ottenuta da Reiset facendo agire i sali ammoniacali sul sale verde del Magnus, era da ritenersi identica col cloruro di platosammina, oppure col cloruro di platososemidiammina.

II.

Cenno sulle osservazioni di Reiset.

Fino dall'anno 1844 (1) Reiset fece conoscere che il sale verde

tere per il cloruro della seconda base di Reiset, e per il cloruro della base di Peyrone le due formole di struttura sopraindicate, vedansi le Memorie seguenti: Cleve. On ammoniacal Platinum-Bases. Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens Hadlingar, Vol. 10, n. 9. Stockholm 1872. Jorgensen. Zur Constitution der Platinbasen. Journ. f. prakt Chemie N. Folge, Vol. XXXIII, pag. 489 (1886).

(1) Mèmoire sur les combinaisons de deux nouvelles bases alcalines contenant du platine. Ann. de Chim. et de Phys. Serie 3, Vol. XI pag. 417.

del Magnus si scioglie per una prolungata ebollizione nelle soluzioni concentrate di nitrato, cloruro e solfato ammonico, trasformandosi in una sostanza cristallizzabile in lamine di colore giallo, poco solubile nell'acqua bollente, ed avente una composizione centesimale eguale a quella del sale verde da cui derivava.

Reiset, come appare evidentemente dalla sua memoria, analizzò soltanto il prodotto ottenuto adoperando la soluzione di nitrato ammonico, e ritenne che il corpo in cui si trasforma il sale verde del Magnus è sempre lo stesso, qualunque sia il sale ammonico impiegato; e che questo corpo è identico col cloruro di platosammina. Egli si sarebbe facilmente convinto della erroneità della sua opinione, se non accontentandosi dei risultati numerici della analisi, avesse esaminato le proprietà della nuova sostanza, affatto differenti da quelle del cloruro di platosammina.

Dopo queste ricerche incomplete, nè il Reiset nè gli altri chimici che dopo di lui studiarono i derivati ammoniacali del platino, ritornarono su questo fatto importante della trasformazione del sale verde del Magnus in un suo isomero per l'azione dei sali ammoniacali. Solamente Jorgensen nella sesta edizione (1875) del *Manuale di chimica inorganica* di Gmelin-Kraut, riportando il fatto osservato da Reiset, rimarca che è ancora indeterminato se l'isomero ottenuto da questo chimico sia cloruro di platosammina oppure di platososemidiammina (1).

Come ho già detto, io intrapresi questo lavoro coll'intento di risolvere questo dubbio, ed il risultato delle mie ricerche mi condusse a trovare che l'isomero del Reiset non è identico a nessuno dei due cloruri sopra nominati, ma costituisce una vera specie chimica nuova. Dalle mie ricerche risulta poi che, contrariamente a quanto fu ritenuto da Reiset, il sale verde del Magnus fornisce prodotti differenti a seconda della natura del sale ammoniacale impiegato. Ho eseguito esperienze col nitrato e col cloruro d'ammoniaca; ma in questa Memoria mi limiterò ad indicare quelle fatte con il nitrato ammonico, perchè è con la soluzione concentrata e bollente di questo sale che si può ottenere più facilmente ed in maggior quantità il nuovo isomero (2).

(1) Gmelin-Kraut. Handbuch der anorganischen Chemie. Heidelberg 1875, Vol. III, pag. 1114.

(2) Riservandomi di far conoscere con un'altra pubblicazione le ricerche fatte

III.

Nuove ricerche sull'azione del nitrato ammonico sul sale verde del Magnus.

Quando in una soluzione acquosa e molto concentrata di nitrato ammonico, mantenuta ad una temperatura vicina a quella della ebollizione, si introduce una *piccola* quantità di sale verde del Magnus, questo vi si discioglie con grande facilità, e per il raffreddamento della soluzione si depone inalterato e cristallizzato in piccoli prismi aventi un colore verde cupo. Esaminati al microscopio questi cristalli presentano i caratteri di prismi ortogonali (quadratici o trimetrici) e appaiono dotati di un dicroismo assai intenso, giacchè sono colorati in verde cupo quando l' asse più sviluppato del prisma coincide colla sezione principale del Nicol, ed incolori invece quando sono attraversati dalla luce in una posizione normale alla precedente.

Se alla soluzione bollente di nitrato ammonico si aggiunge nuova quantità di sale verde del Magnus, questo a poco a poco si discioglie, ma non si depone più inalterato per il raffreddamento. La soluzione acquista un colore giallo bruno intenso, il quale per la continuata ebollizione va gradatamente scemando di intensità, finchè la soluzione assume permanentemente una tinta gialla paglierina. — Se si cessa di riscaldare la soluzione appena che la colorazione bruna è svanita, per il raffreddamento si depongono delle lamine brillanti gialle, che costituiscono il prodotto principale della reazione, e che da Reiset fu ritenuto erroneamente identico col cloruro di platosammina. Concentrando la soluzione, separata dalla materia cristallina gialla sopraindicata, finchè il nitrato ammonico comincia a cristallizzare e aggiungendovi in seguito poca acqua fredda, l'eccesso del sale ammonico si discioglie e rimane un residuo indisciolto, che non è omogeneo, ma è una mescolanza di una materia cristallizzata in lamine madreperlacee

col cloruro d'ammonio per ora mi limito ad accennare che facendo agire la soluzione del cloruro d'ammoniaca sul sale verde del Magnus, si ottengono le sostanze seguenti: cloruro di platosammina; il cloroplatinito di platosomonodiammina: cloruro di platosomonodiamina; e cloruro di platososemiammina (base nuova).

bianche e di una sostanza polverulenta di colore giallo. Queste due materie si possono assai agevolmente separare l' una dall'altra approfittando della differenza notevole nel loro coefficiente di solubilità; giacchè la polvere gialla è molto meno solubile dell'altra nell' acqua bollente ed è quasi insolubile nell' acqua fredda. La composizione centesimale della sostanza che si presenta in lamine bianche madreperlacee soddisfa alla formola del cloronitrato di Gros: $PtCl_2(NH_3)_4(NO_3)_2$.

Oltre alla composizione, identificano questo sale i caratteri seguenti:

1° Le lamine madreperlacee esaminate al microscopio appaiono monocline e parallele al piano di simmetria con un angolo di estinzione di circa 19 gradi, precisamente come osservai nel cloronitrato di Gros (cloronitrato di platinodiammina) preparato facendo agire l'acido nitrico sul sale verde del Magnus;

2° La soluzione di questi cristalli produce col cloroplatinito potassico il precipitato cristallino rosso caratteristico del cloroplatinito di platinodiammina;

3° Per l'azione dell'acido solforico, i cristalli svolgono vapori nitrosi e si cambiano in solfato di platinodiammina, identico a quello che si produce trattando nello stesso modo il cloronitrato di Gros preparato col metodo sopraindicato.

È molto probabile che il cloronitrato di Gros, che si produce facendo agire la soluzione concentrata di nitrato ammonico sul sale verde del Magnus, si formi posteriormente al cloruro di platinodiammina, giacchè facendo agire il nitrato ammonico su questo sale, io ho potuto assai facilmente ottenere il composto cloronitrato.

La sostanza gialla, che è molto meno solubile nell' acqua della precedente, ha una composizione centesimale eguale a quella del sale verde del Magnus, e per conseguenza anche a quella della materia cristallizzata in lamine gialle che costituisce il principale prodotto dell'azione del nitrato ammonico; ma essa presenta ben distintamente i caratteri del cloruro di platosammina. Infatti trattata cogli ossidanti (permanganato potassico, cloro, tetracloruro di platino) si trasforma in cloruro di platinammina che si riconosce assai facilmente per la sua forma cristallina (ottaedri dimetrici).

Evidentemente la soluzione di nitrato ammonico agisce sul sale

verde del Magnus per i prodotti della sua parziale disassociazione. Parte dell'acido nitrico agisce ossidando il cloruro di platosodiammina, trasformandolo in cloruro di platinodiammina che viene poi ridotto allo stato di cloronitrato. Il cloruro platinoso poi, che è l'altro dei costituenti del sale verde del Magnus, in presenza di ammoniaca libera passa gradatamente allo stato di cloruro di platososemidiammina e di cloruro di platosodiammina, il quale ultimo sale finalmente alla sua volta, per l'azione prevalente dell' acido nitrico, può perdere in seguito metà della propria ammoniaca e diventare cloruro di platosammina. Quando avremo esposto più oltre nel corso di questa Memoria le esperienze che dimostrano quale sia la struttura del nuovo isomero del sale verde del Magnus, si comprenderà assai facilmente come esso abbia origine per la disassociazione del nitrato ammonico.

Le quantità relative del nuovo isomero, del cloronitrato di platinodiammina e del cloruro di platosammina che si ottengono dal sale verde del Magnus, variano specialmente a seconda delle quantità rispettive delle sostanze messe a reagire, del grado di concentrazione della soluzione di nitrato ammonico, e più di tutto della durata della reazione. Se si arresta l'azione del nitrato ammonico quando la soluzione assume una colorazione giallo-pallida, il prodotto predominante è il nuovo isomero.

Quando si prolunga oltre ad un certo limite l'azione del nitrato ammonico, non si ottiene più alcuna traccia del nuovo isomero ed aumenta invece la quantità del cloronitrato di Gros.—Riferisco alcune delle esperienze che ho eseguito per conoscere approssimativamente le quantità relative dei corpi che si producono facendo agire in condizioni differenti il nitrato ammonico sul sale verde del Magnus.

1.ª) In un recipiente munito di un refrigerante ascendente feci bollire per cinque ore grammi 21,5 di sale verde del Magnus con 775 centimetri cubici di una soluzione di nitrato ammonico avente alla temperatura di + 17 C. una densità = 1,160. Ottenni:

Grammi 8,5 del nuovo isomero
" 6 di cloronitrato di Gros
" 3 di cloruro di platosammina;

2.ª) Sei grammi di sale verde del Magnus dopo due ore di

contatto con 350 cm^3 di una soluzione bollente di nitrato ammonico avente a + 17^0 la densità di 1,174, fornirono:

Grammi 2,8 del nuovo isomero
„ 0,5 di cloronitrato di Gros
„ 0,3 di cloruro di platosammina;

3.^{a}) Quattro grammi di sale verde del Magnus con 200 cm.^{3} di una soluzione di nitrato ammonico della densità di 1,160, dopo quattro ore di ebollizione, diedero:

Grammi 0,61 del nuovo isomero
„ 0,85 di cloronitrato di Gros
„ 0,75 di cloruro di platosammina;

4.^{a}) Dieci grammi di sale verde con 300 cm.^{3} di una soluzione di nitrato ammonico di una densità eguale a quella dell'esperienza precedente, dopo trenta ore di ebollizione in un apparecchio munito di refrigerante ascendente, fornirono gr. 8,2 di cloronitrato di Gros e nessuna traccia del nuovo isomero e di cloruro di platosammina.

L'esperienza mi ha insegnato che per ottenere il massimo prodotto del nuovo isomero conviene prepararlo in parecchie riprese impiegando mai quantità di sale verde superiore ai dieci grammi, e cessando l'ebollizione colla soluzione di nitrato ammonico, quando come ho già notato, il liquido passa dalla colorazione bruna alla tinta giallo-pallida.

La purificazione del nuovo isomero riesce assai facile; basta farlo cristallizzare due volte nell'acqua bollente, per ottenerlo esente da qualunque sostanza estranea.

IV.

Caratteri del nuovo isomero.

Il nuovo isomero è affatto insolubile nell'alcool. Cento parti di acqua alla temperatura di + 17^0 ne sciolgono appena parti 0,340 ed alla temperatura della ebollizione parti 1,82. Dalla soluzione

acquosa bollente questo isomero si depone sotto forma di lamine di un color giallo-brillante che rassomiglia a quello dell' oro musivo. Questi cristalli hanno un peso specifico eguale a 3,61, e esaminati al microscopio presentano l'aspetto di tavole quadrate coi caratteri ottici delle sostanze dimetriche.

Per la forma cristallina adunque questo isomero differisce dai cloruri di platosammina e di platososemidiammina. Dalle mie osservazioni risulta che il cloruro di platosammina cristallizza in lamine rombiche che si estinguono parallellamente alle due diagonali. L'angolo acuto, che è di circa 70 gradi, in molti cristalli appare troncato simmetricamente ed allora essi assumono l'aspetto di lamine esagonali. — Il cloruro di platososediammina invece cristallizza in minuti prismi clinoedrici; lo spigolo più sviluppato del prisma presenta colla sezione principale del Nicol un angolo di estinzione di circa 25 gradi.

La differenza nella forma cristallina non è sufficiente per ritenere che il nuovo isomero costituisca una specie chimica diversa dai cloruri di platosammina e di platososemidiammina, perchè potrebbo esistere benissimo nell'uno o nell'altro di questi due ultimi corpi la propietà del dimorfismo.

Facendo bollire il nuovo isomero con un eccesso di ammoniaca esso si trasforma integralmente in cloruro di platosodiammina. Ma nemmeno la determinazione della quantità di questo sale, ottenuta da un dato peso del nuovo isomero, vale a distinguerlo dagli altri isomeri del sale verde del Magnus, giacchè evidentemente pesi eguali di tutti questi isomeri, quando sono trattati con un eccesso di ammoniaca, producono una quantità eguale di cloruro della prima base del Reiset.

E noto che i cloruri di platosammina e di platososemidiammina trattati con agenti ossidanti, (cloro, permanganato potassico, tetracloruro di platino) si cambiano rispettivamente nei cloruri di platinammina e di platinosemidiammina, i quali si possono facilmente distinguere l'uno dall'altro per la varia forma cristallina. Il primo di questi cloruri cristallizza in ottaedri dimetrici; il secondo invece in lamine trimetriche.

Ora il nuovo isomero trattato nello stesso modo non si cambia in nessuno dei due prodotti accennati, ma si trasmuta invece *parzialmente* in cloruro di platinodiammina $PtCl_2(NH_3)_4Cl_2$. Da questo

fatto adunque si può sicuramente dedurre che il nuovo isomero è una specie chimica affatto diversa dai cloruri di platosammina e di platososemidiammina, e che esso è costituito da una combinazione di platosodiammina.

A meglio confermare questa deduzione, che è capitale per la storia chimica del nuovo isomero, ho eseguito delle esperienze quantitative, delle quali riferisco i risultati più importanti.

V.

Azione del permanganato potassico sul nuovo isomero.

Una soluzione acquosa di mezzo grammo del nuovo isomero, inacidita debolmente con acido cloridrico, scolorì 48,3 centimetri cubici di una soluzione di permanganato potassico, della quale ogni centimetro cubico corrispondeva a grammi 0,0038 di ferro e per conseguenza a grammi 0,0066 di platino allo stato di combinazione platinosa (1) — Pertanto la quantità di platino contenuta nel mezzo grammo del nuovo isomero sarebbe di grammi 0,3188, mentre quella corrispondente alla formola chimica $Pt_n (NH_3)_{2n} Cl_{2n}$ comune a tutti gli isomeri del sale verde del Magnus, è grammi 0,3247. Da questa esperienza si può dedurre che anche nel nuovo isomero tutto il platino si trova allo stato di combinazione platinosa.

Per il raffreddamento, la soluzione ossidata depose una polvere cristallina risultante da minuti ottaedri dimetrici. L' analisi di questa sostanza dimostrò che essa conteneva il platino ed il cloro nelle proporzioni corrispondenti alla formola del cloruro di platinodiammina. La soluzione di questa sostanza poi trattata con cloroplatinito potassico produsse un precipitato rosso che aveva la forma cristallina e la composizione del cloroplatinito di platinodiammina.

Coll'intento di determinare *approssimativamente* quale è la quantità di cloruro di platinodiammina che si può ottenere da un dato

(1) Rispetto ai fenomeni di ossidazione, due atomi di ferro (111,76) corrispondono ad un atomo di platino (194,30).

peso del nuovo isomero, ho ossidato col permanganato potassico tre grammi del nuovo isomero, ed usando ogni cura per evitare per quanto era possibile le perdite, potei raccogliere grammi 1,3 di cloruro di platinodiammina. Questa quantità corrisponde a gr. 1,07 di cloruro di platosodiammina, il quale, stando al risultato di questa esperienza, entrerebbe pertanto a comporre il nuovo isomero nella proporzione del 35,7 per cento.

VI.

Azione del cloro sul nuovo isomero.

In una soluzione acquosa di gr. 1,6 del nuovo isomero ho fatto gorgogliare del cloro finchè tutto il platino era passato allo stato platinico. Dalla soluzione si deposero gr. 0,7 di cloruro di platinodiammina, corrispondenti a gr. 0,557 di cloruro di platosodiammina.

Pertanto da questa esperienza risulterebbe che il nuovo isomero contiene 36,08 per cento di cloruro di platosodiammina.

VII.

Azione del tetracloruro di platino sul nuovo isomero.

L'esistenza del cloruro di platosodiammina nel nuovo isomero è confermata anche da quanto succede, allorchè si fa agire su questo corpo un eccesso di tetracloruro di platino.

Infatti se in una soluzione acquosa bollente del nuovo isomero si versa un eccesso di cloruro platinico, si forma un precipitato rosso cristallino di cloroplatinito di platinodiammina $PtCl_2(NH_3)_4Cl_2$, $PtCl_2$, il quale non può essersi formato altrimenti che per la clorurazione del sale di Reiset contenuto nel nuovo isomero, prodotta del cloruro platinico, e per la successiva combinazione del cloruro di platinodiammina con il cloruro platinoso derivante dalla riduzione del tetracluro di platino. $Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_4 = PtCl_2(NH_3)_4Cl_2, PtCl_2$.

Esperimentando con un grammo del nuovo isomero potei ottenere grammi: 0,72 di cloroplatinito di platinodiammina, quantità

che corrisponde a 35,85 per cento di cloruro di platosodiammina nel nuovo isomero (1).

VIII.

Azione del cloroplatinito potassico sul nuovo isomero.

Se realmente il cloruro di platosodiammina entra nella composizione del nuovo isomero, questo trattato con una soluzione di cloroplatinito potassico dovrebbe, per doppia decomposizione, produrre una quantità corrispondente di cloroplatinito di platosodiammina (sale verde del Magnus). — L' esperienza confermò questa previsione, e così mi si offerse un modo semplice per determinare con una approssimazione maggiore che coi metodi seguiti precedentemente, la proporzione del cloruro di platosodiammina esistente nel nuovo isomero.

Nel seguente prospetto sono riassunti i risultati di quattro ricerche eseguite trattando il nuovo isomero sciolto nell'acqua bollente con un eccesso di cloroplatinito potassico. In questo prospetto sono indicate:

a) La quantità del nuovo isomero impiegata;

b) La quantità del sale verde del Magnus ottenuta;

c) La quantità di cloruro di platosodiammina corrispondente (2);

d) La quantità percentuale del cloruro di platosodiammina, che secondo il risultato sperimentale, esisterebbe nel nuovo isomero.

a	*b*	*c*	*d*
Grammi 1	gr. 0,65	gr. 0,3640	36,40
" 4	" 2,58	" 1,4448	36,12
" 4	" 2,62	" 1,4672	36,38
" 8	" 5,20	" 2,9120	36,40

IX.

Le esperienze qualitative e quantitative accennate nei para-

(1) I pesi molecolari del cloroplatinito di platinodiammina e del cloruro di platosodiammina sono rispettivamente: 668,86 e 333,08.

(2) Ad ogni molecola del sale verde del Magnus (598,12) corrisponde una molecola (333,08) di cloruro di platosodiammina.

grafi precedenti, autorizzano ad ammettere con sicurezza:

1° Che nel nuovo isomero tutto il platino si trova allo stato di combinazione platinosa.

2° Che nella molecola del nuovo isomero una terza parte del platino vi si trova allo stato di cloruro di platosodiammina.

3° Che nel nuovo isomero di cloruro di platosodiammina si trova combinato con un altro corpo, il quale deve contenere due terzi del platino e del cloro ed un terzo dell' ammoniaca che entrano nella composizione complessiva del nuovo isomero.

4° Che il corpo che nella molecola del nuovo isomero si trova combinato al cloruro di platosodiammina è suscettibile di unirsi al cloro formando un composto platinico solubile nell'acqua.

Ora se nella formola generale ed indeterminata $Pt_n(NH_3)_{2n}Cl_{2n}$ propria a tutti gli isomeri del sale verde del Magnus, si attribuisce all' indice *n* un valore = 3 che è il minimo valore possibile secondo i risultati delle ricerche preaccennate, si ha la formola seguente:

$$Pt(NH_3)_4Cl_2\ ,\ Pt_2(NH_3)_2Cl_4\ .$$

Calcolando questa formola, il nuovo isomero dovrebbe contenere il 37,12 per cento di cloruro di platosodiammina, quantità assai vicina a quella trovata sperimentalmente (36,40).

Importa di osservare che nella formola suesposta solamente il primo termine ($Pt(NH_3)_4Cl_2$) è espresso razionalmente in base alla sua funzione chimica. L'altro termine ($Pt_2(NH_3)_2Cl_4$) indica appena la formola greggia della sostanza che nel nuovo isomero si trova molecolarmente combinata col cloruro di platosodiammina.

Per completare lo studio del nuovo isomero ci rimane adunque di trovare quale sia la struttura del gruppo di atomi ($Pt_2(NH_3)_2Cl_4$). A priori si deve escludere l' ipotesi che esso sia costituito da un cloroplatinito di platosammina o di platososemidiammina, secondo le due formole seguenti:

$$Pt_2(NH_3)_2Cl_4 = Pt\begin{cases} NH_3-Cl \\ NH_3-Cl \end{cases}\ ,\quad PtCl_2$$

$$Pt_2(NH_3)_2Cl_4 = Pt\begin{cases} NH_3-NH_3-Cl \\ Cl \end{cases}\ ,\quad PtCl_2\ ;$$

Infatti il nuovo isomero se in realtà contenesse un cloroplatinito solubile, dovrebbe come tutti i cloroplatiniti solubili, reagire col cloruro di Reiset dando origine a del sale verde del Magnus, il che non si verifica punto. D'altra parte è assurdo l'ammettere che una molecola complessa risulti dalla combinazione molecolare di due corpi che in presenza dell'acqua sono suscettibili di reagire tra loro dando origine ad una sostanza insolubile.

Nemmeno, a mio parere, si può ammettere che il gruppo $Pt_2(NH_3)_2Cl_4$ sia costituito da una combinazione diplatinosa, perchè non si riesce ad immaginare come due atomi di platino, che come fu provato fungono ambedue come radicali bivalenti, possano trovarsi saldati insieme in una sola molecola, con due molecole di ammoniaca e quattro atomi di cloro.

Si presenta invece come molto più probabile l'ipotesi che il gruppo $Pt_2(NH_3)_2Cl_4$, sia formato da due molecole di un cloruro di una base platinosa contenente una sola molecola di ammoniaca.

$$Pt\begin{cases} NH_3—Cl \\ Cl \end{cases}$$

Colle ricerche di cui ora mi rimane di esporre i risultati, si dimostra la verità di questa ipotesi, giacchè ho potuto isolare una combinazione ben definita del nuovo cloruro, che propongo di chiamare di *platososemiammina* col cloruro di potassio. Questo cloruro doppio trattato col cloruro di platosodiammina riproduce con tutti i suoi caratteri essenziali il nuovo isomero. Inoltre per due vie indirette, cioè aggiungendo in quantità limitata dell'ammoniaca al cloruro platinoso e sottraendo ammoniaca ai composti di platososemidiammina é platosodiammina, ho potuto ottenere il cloruro doppio di platososemiammina e di potassio, il quale si comporta nello stesso modo di quello ottenuto direttamente dal nuovo isomero.

X.

Preparazione del cloruro doppio di platososemiammina e di potassio.

Qualora si potesse avere una soluzione acquosa perfettamente

neutra di cloruro platinoso, sarebbe cosa assai facile l'isolare allo stato di purezza il gruppo $Pt_2(NH_3)_2Cl_4$ dal nuovo isomero, giacchè basterebbe aggiungere alla soluzione di questo ultimo corpo una quantità calcolata di cloruro platinoso per separare completamente il cloruro di platosodiammina. La soluzione separata dal precipitato di sale verde del Magnus fornirebbe, dopo avere eliminato l'acqua, il gruppo $Pt_2(NH_3)_2Cl_4$ allo stato di purezza.

Invece io ho dovuto impiegare il cloroplatinito potassico, il quale se da un lato offre il vantaggio di potere ottenersi sciolto nell'acqua affatto esente da ogni sostanza estranea, d' altra parte presenta l'inconveniente che il cloruro potassico scindendosi dal cloruro platinoso, si combina con il cloruro di platososemiammina formando un sale doppio.

$$2(Pt(NH_3)Cl_2)\,,\,Pt(NH_3)_4Cl_2 + K_2PtCl_4 =$$
$$2(Pt(NH_3)Cl_2\,,\,KCl) + Pt(NH_3)_4Cl_2\,,\,PtCl_2\ .$$

Aggiungendo ad una soluzione bollente di quattro grammi del nuovo isomero, grammi 1,86 di cloroplatinito potassico, e separando, dopo il completo raffreddamento della soluzione, tutto il sale verde deposto, colla concentrazione del liquido a bagno maria si ottiene una materia ben cristallizzata in prismi trimetrici di un colore aranciato, e che esaminati nella luce polarizzata presentano un forte pleocroismo; cioè appariscono coloriti in giallo pallidissimo quando lo spigolo più pronunciato è parallelo alla sezione principale del Nicol, ed invece sono di un colore rosso aranciato in una posizione normale alla precedente.

Questo sale contiene dell' acqua di cristallizzazione che perde completamente alla temperatura di 110°. Due analisi diedero per la sua composizione centesimale i risultati seguenti, che concordano sufficientemente con quella corrispondente alla formola: $Pt(NH_3)Cl_2\,,\,KCl\,,\,H_2O$.

	Esperienza		Teoria
	a	*b*	
Acqua	4,94	4,82	4,79
Platino	51,76	51,57	51,90
Cloro	28,02	28,11	28,34
Potassio	10,49	— —	10,42
Nitrogeno	3,87	— —	3,74

XI.

Tentativi di separazione del cloruro di platososemiammina dal cloruro potassico.

Cercai invano di scomporre il cloruro doppio di platososemiammina e di potassio col tetracloruro di platino, perchè questo reagente anche in soluzione per quanto è possibile neutra ed alla temperatura ordinaria esercita un' azione ossidante e trasforma parte del composto platinoso nella corrispondente combinazione platinica. — Provai allora il cloroplatinato sodico che si può avere in soluzione perfettamente neutra. A quattro grammi di cloruro doppio di platososemiammina e di potassio sciolti nella minore quantità d'acqua possibile aggiunsi tre grammi (1) di cloroplatinato sodico cristallizzato in soluzione concentrata. Riprendendo con poca acqua fredda il residuo dell' evaporazione lenta, eseguita sull' acido solforico, potei separare grammi 2,85 di cloroplatinato potassico, invece di grammi 2,59 che è la quantità indicata dalla teoria. Il liquido filtrato e concentrato a bagno maria si rapprese in una massa cristallina, la quale liberata con successive cristallizzazioni da ogni traccia di cloroplatinato potassico, risultò composta da cloruro doppio di platososemiammina e di sodio. Questo sale è perfettamente isomorfo col corrispondente composto potassico, dal quale fu ottenuto per doppia decomposizione. Pertanto anche col cloroplatinato sodico non si può isolare il cloruro di platososemiammina dal cloruro di potassio.

XII.

Sintesi del nuovo isomero.

Se non sono riuscito finora ad isolare il cloruro di platososemiammina, ho potuto però, facendo agire la combinazione di questo

(1) I pesi molecolari del cloruro doppio di platososemiammina e di potassio e del cloroplatinato sodico (Na_2PtCl_6, $6H_2O$) sono rispettivamente 374,41 e 560,28. Evidentemente la reazione deve verificarsi tra due molecole del primo sale ed una del secondo.

sale col cloruro potassico sul cloruro di platosodiammina, ottenere sinteticamente il nuovo isomero; risultato questo nuovo importante, perchè conferma l'opinione da me emessa sulla struttura di questo isomero, ed implicitamente conferma anche l'esistenza del cloruro della nuova base del platino.

La reazione avviene nel modo seguente:

$$2(Pt(NH_3)Cl_2,KCl)+Pt(NH_3)_4Cl_2 = 2(PtNH_3)Cl_2,Pt(NH_3)_4Cl_2+2KCl.$$

Ad una soluzione acquosa fredda contenente grammi 0,795 del cloruro doppio di platososemiammina e di potassio cristallizzato con una molecola di acqua, aggiungendo una soluzione di grammi 0,373 di cloruro della prima base del Reiset egualmente cristallizzato con una molecola di acqua (1); ottenni un deposito di una materia cristallizzata in finissime laminette, la quale, lavata accuratamente ed essicata a 100^0, pesava grammi 0,88, quantità assai prossima a quella teorica che è di gr. 0,952. Il liquido filtrato ed evaporato lasciò un residuo quasi esclusivamente formato da cloruro potassico. La materia cristallizzata in laminette si disciolse completamente nell'acqua bollente e per il raffreddamento si ridepose in grandi lamine quadratiche con caratteri identici a quelli forniti dal nuovo isomero ottenuto per l' azione del nitrato ammonico sul sale verde del Magnus. Questi cristalli analizzati presentarono pure l'istessa composizione centesimale, e sciolti nell'acqua e trattati con una soluzione di cloroplatinito potassico diedero origine a sale verde del Magnus, e ripristinarono il cloruro doppio di platososemiammina e di potassio dal quale furono ottenuti.

Il risultato di questa esperienza sintetica conferma adunque che il nuovo isomero che si produce per l'azione d' una soluzione bollente di nitrato ammonico sul sale verde del Magnus, è realmente costituito da una combinazione di una molecola di cloruro di platosodiammina con due molecole di un cloruro di una base platinosa contenente una sola molecola di ammoniaca.

(1) I pesi molecolari del cloruro doppio di platososemiammina e di potassio e del cloruro di platososemiammina cristallizzati con una molecola d'acqua, sono rispettivamente : 374,41 e 351,04.

XIII.

Proprietà del cloruro di platososemiammina e di potassio.

Finora in questo sale ho riscontrato le proprietà seguenti:

É solubilissimo nell'acqua ed insolubile nell'alcool. Fatto bollire in presenza di alcool si scompone dando origine a platino ridotto.

Per l'azione del calore si scompone in platino metallico e cloruro di potassio, svolgendo vapori di cloruro d'ammonio e di acido cloridrico.

Sottoposto all' azione prolungata dell' acido cloridrico a caldo perde tutta l'ammoniaca dando origine a cloroplatinito potassico ed a cloruro d'ammonio. Infatti se si tratta il residuo dell' azione dell'acido con una soluzione di cloruro di platosodiammina si forma del sale verde del Magnus. Si depongono pure pochi cristallini ottaedrici di cloroplatinato di potassio e di ammonio, i quali derivano dalla conversione di parte del cloroplatinito in platinato e per l'azione dell'acido cloridrico e dell'aria.

Fatto bollire con una soluzione di idrato sodico non svolge quantità apprezzabili d'ammoniaca; ma invece si forma una materia nera amorfa, che non contiene cloro, e che non ho potuto finora ottenere con una composizione costante. Questa sostanza quando viene riscaldata si scompone esplodendo vivamente, essa ha proprietà simili a quella che Cleve ottenne facendo agire gli alcali sopra il cloruro di platososemidiammina.

Quando ad una soluzione fredda del sale si aggiunge un eccesso di nitrato d' argento, precipitano allo stato di cloruro d' argento appena i due terzi del cloro; cioè tutto il cloro del cloruro potassico e metà del cloro del cloruro di platososemiammina. Questo fatto autorizza ad attribuire a questo sale la formola di costituzione:

$$Pt\begin{matrix} \diagup NH_3-Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

Per una ebollizione prolungata però il cloro precipita completamente.

La soluzione del cloruro doppio di platososemiammina e di po-

tassio non dà origine ad alcun sale doppio insolubile o poco solubile nell'acqua, quando viene trattato con soluzioni di cloruro mercurico, cloruro stannoso, cloruro di zinco.

Nelle soluzioni concentrate di questo sale le soluzioni di solfocianato potassico e di solfocianoplatinato potassico producono dei precipitati amorfi di coloro giallo bruno, solubili in un eccesso di reattivo. Questi precipitati hanno una composizione che corrisponde rispettivamente a quella del solfocianato e del solfocianoplatinato di platososemiammina (1).

XIV.

Azione dell'ammoniaca sul cloruro di platososemiammina e di potassio.

Come era da prevedersi, il cloruro doppio della nuova base e di potassio assorbe assai facilmente dell'ammoniaca dando origine a prodotti differenti, cioè a cloruro di platosodiammina $Pt(NH_3)_4Cl_2$, oppure a cloruro di platososemidiammina: $Pt(NH_3)_2Cl_2$, secondochè viene sottoposto all'azione di un eccesso oppure di una limitata quantità di ammoniaca.

a) Ad una soluzione di un grammo del cloruro doppio, cristallizzato, in cento centimetri cubici di acqua fredda aggiunsi un eccesso di ammoniaca. La soluzione perdette a poco a poco il suo colore giallo-aranciato e diventò affatto incolora. Dopo avere coll'ebollizione eliminato ogni traccia di ammoniaca libera, la soluzione cimentata con una goccia di cloroplatinito potassico presentò la reazione caratteristica del cloruro di platosodiammina. Ora siccome questo sale è solubile nell'acqua dove si trova insieme a cloruro di potassio, così per determinarne in modo approssimativo la quantità, ho pensato di separarlo sotto forma di cloroplatinito (sale verde del Magnus). Pertanto aggiunsi alla soluzione un eccesso di cloroplatinito potassico, e raccolto il precipitato di sale verde

(1) Non ho ancora potuto completare lo studio delle proprietà di questi due composti. Esso formerà argomento di un nuovo lavoro che intendo di pubblicare tra breve, a complemento delle mie ricerche sopra le combinazioni della platososemiammina.

che si era deposto, trovai che esso pesava grammi 1,53; quantità corrispondente a grammi: 0,850 di cloruro di platosodiammina. La quantità teorica di questo sale che dovrebbe ottenersi da un grammo di cloruro di platososemiammina e di potassio, in conformità alla reazione:

$$Pt(NH_3)Cl_2\,,KCl\,,H_2O+3NH_3=Pt(NH_3)_4Cl_2+KCl+H_2O$$

sarebbe di grammi: 0,932.

b) Ad una soluzione di due grammi del cloruro doppio di platososemiammina e di potassio in 50 centimetri cubici di acqua, aggiunsi mediante una soluzione acquosa titolata grammi 0,1138 di ammoniaca e pertanto in una quantità di poco maggiore di quella corrispondente ad una molecola per ogni molecola del sale platinoso impiegato.—Dopo tre ore, durante le quali la soluzione fu sempre tenuta alla temperatura ordinaria, era scomparsa ogni traccia di ammoniaca libera e si era deposto del cloruro di platososemidiammina. Per rendere del tutto insolubile, e così completare la precipitazione di questo sale venne inacidita fortemente la soluzione con acido cloridrico. La quantità di cloruro di platososemidiammina raccolta ammontò a gr. 1,25 mentre la teoria per due grammi del sale doppio adoperati in questa esperienza indicherebbe grammi 1,59.

La differenza tra la quantità trovata e quella teorica non dipende unicamente dalle perdite che sono inerenti a questo genere di determinazioni approssimative, ma anche dal fatto che nella soluzione insieme al cloruro di platososemidiammina si sono pur formate piccole quantità dei cloruri di platosomonodiammina e di platosodiammina.

Ho ripetutamente constatato che quando ad una combinazione ammoniacale del platino si aggiunge dell' ammoniaca in quantità appena sufficiente per ottenere il composto ammoniacale immediatamento superiore, non è solo questo il corpo che si produce, ma esso è *sempre* accompagnato da piccole quantità delle combinazioni ancora più ammoniacate.

I risultati delle due esperienze surriferite provano che il cloruro della base, contenuto nel nuovo isomero, può combinarsi gradatamente con una, due, tre molecole di ammoniaca e passare così ai

cloruri di platososemidiammina, platosomonodiammina e platoso-diammina.

XV.

Azione dell'ossalato e del cloruro ammonico sul cloruro di platososemiammina e di potassio.

Se ad una soluzione acquosa concentrata del sale doppio di platososemiammina e di potassio si aggiunge alla temperatura ordinaria un eccesso d'una soluzione di ossalato ammonico neutro, dopo alcuni giorni comincia a depositarsi una sostanza cristallina che aumenta col tempo, mentre la soluzione va gradatamente acquistando una reazione acida e si scolora. La stessa materia cristallina si produce istantaneamente allorchè si fa bollire la miscela delle due soluzioni saline.

L'analisi di questa materia, purificata con ripetute cristallizzazioni nell'acqua bollente, nella quale è pochissimo solubile, fece conoscere che essa non contiene traccie di cloro, ed ha le proprietà dell'ossalato anidro di platososemidiammina. Infatti le quantità di platino e di azoto trovate ammontano rispettivamente a 60,92 e 8,74 per cento, mentre quelle che soddisfano alla formola dell' ossalato neutro di platososemidiammina $Pt(NH_3)_2C_2O_4$ ascendono rispettivamente a 61,11 e 8,85 per cento.

Questo ossalato, esaminato al microscopio, si presenta in cristalli incolori clinorombici, eguali a quelli che ottenni direttamente facendo agire l'ossalato neutro di ammoniaca in soluzione concentrata sopra il cloruro di platososemidiammina.

Anche quando si tiene per molto tempo alla temperatura dell'ebollizione una soluzione di cloruro doppio di platososemiammina e di potassio, mescolata con una soluzione di cloruro ammonico, si forma del cloruro di platososemidiammina che si depone, essendo esso, come è noto, pochissimo solubile nell'acqua.

Dunque il cloruro della base platinosa contenente una sola molecola di ammoniaca ha la proprietà di scomporre l'ossalato ed il cloruro ammonico, assorbendo una molecola di ammoniaca e di trasformarsi pertanto nelle corrispondenti combinazioni di platososemidiammina.

XVI.

Conversione del cloruro di platososemiammina e di potassio nella combinazione platinica corrispondente.

Per l'azione del permanganato di potassio o per quella del cloro il sale doppio di platososemiammina e di potassio si combina con due atomi di cloro e si trasforma nella corrispondente combinazione di *platinosemiammina:* $Pt(NH_3)Cl_4$, KCl.

a) Una soluzione acquosa leggermente inacidita con acido cloridrico e contenente mezzo grammo del cloruro doppio anidro scolorì 41,10 centimetri cubici di una soluzione di permanganato potassico eguale a quella impiegata nella esperienza riferita nel paragrafo V e pertanto titolata in modo che ogni centimetro cubico corrispondeva a grammi 0,0066 di platino allo stato di composto platinoso. Il risultato di questa esperienza prova che nel mezzo grammo di sale impiegato si contengono gr. 0,2713 di platino, quantità che concorda con quella indicata dalla teoria che è di gr. 0,2725.

La soluzione clorurata, colla concentrazione a bagno maria depone una materia cristallizzata eguale a quella che più facilmente si ottiene allo stato di purezza, operando come nella esperienza seguente.

b) In una soluzione acquosa del cloruro di platososemiammina e di potassio ho fatto gorgogliare del cloro appena per il tempo sufficiente a far passare tutto il platino allo stato platinico. — Se si protrae al di là del bisogno l'azione del cloro, si formano dei prodotti secondarii e parte della combinazione platinoammonica si scompone svolgendo azoto e convertendosi in tetracloruro di platino.

La materia cristallina che si depone per la concentrazione della soluzione clorurata venne purificata con successive cristallizzazioni. Essa è costituita da piccoli cristalli triclini di colore giallo, contenenti una molecola d'acqua, che perdono quando sono essiccati alla temperatura di 100 gradi. I risultati della loro analisi soddisfano alla formola seguente:

$$Pt(NH_3)Cl_4, KCl, H_2O$$

	Esperienza	Teoria
Platino	43, 28	43, 65
Cloro	40, 03	39, 73
Nitrogeno	3, 29	3, 15
Potassio	8, 60	8, 77
Acqua	3, 81	4, 03

Ripetendo l'esperienza riferita nel paragrafo VI intorno l'azione del cloro sul nuovo isomero, concentrando il liquido separato dal cloruro di platinodiammina, ottenni una materia cristallina, la quale dovrebbe avere la composizione del cloruro di platinosemiammina, ma non arrivai a liberarla dai prodotti secondarii dell' azione del cloro, a segno da sottoporla utilmente all' analisi. Ma trattando questa sostanza con del cloruro potassico potei dopo poche cristallizzazioni, ottenere il sale doppio che presentava proprietà eguali a quelle della combinazione di cui poc'anzi ho indicato i risultati dell'analisi. Spero però di potere con nuove ricerche, eseguite su quantità più grandi di materiale, ottenere isolata la combinazione $Pt(NH_3)Cl_4$.

XVII.

Azione del cloruro di platosodiammina sul cloruro di platinosemiammina e di potassio.

Nello stesso modo che quando alla soluzione di cloruro di platososemiammina e di potassio si aggiunge del cloruro di platosodiammina (vedi paragrafo XII) si ottiene sinteticamente il nuovo isomero del sale verde del Magnus: $2Pt(NH_3)Cl_2, Pt(NH_3)_4Cl_2$, è probabile che facendo agire il cloruro di platosodiammina sul cloruro doppio di platinosemiammina e di potassio, si formi un nuovo composto corrispondente alla formola:

$$2Pt(NH_3)Cl_4, Pt(NH_3)_4Cl_2.$$

Le esperienze che ho eseguito per verificare tale supposizione dimostrarono che realmente per la mescolanza dei due sali si forma una combinazione che deve avere la composizione corrispondente alla formola sopraindicata. Ma questa combinazione, che si depone

in aghi di colore rosso cinabro, ha una esistenza effimera, giacchè essa si scompone già alla temperatura ordinaria in cloruro di platinodiammina (cloruro di Gros) ed in cloruro di platososemiammina che si unisce al cloruro di potassio esistente nella soluzione per formare uu sale doppio.

In questa reazione avverrebbero i fatti seguenti:

1°) Due molecole di cloruro doppio di platinosemiammina e di potassio reagiscono sopra una molecola di cloruro di platosodiammina:

$$2(Pt(NH_3)Cl_4\,,\,KCl)+Pt(NH_3)_4Cl_2=2(Pt(NH_3)Cl_4),Pt(NH_3)Cl_2+2KCl.$$

2°) In presenza di un eccesso di cloruro di platosodiammina la combinazione prodottasi nella fase precedente cede metà del proprio cloro, il quale converte il cloruro di Reiset in cloruro di Gros:

$$2Pt(NH_3)Cl_4\,,\,Pt(NH_3)_4Cl_2+Pt(NH_3)_4Cl_2$$
$$=2Pt(NH_3)Cl_2+2Pt(NH_3)_4Cl_4.$$

3°) Il cloruro di platososemiammina si combina col cloruro di potassio per formare un cloruro doppio.

È chiaro che se la reazione avviene realmente nel modo che ora ho indicato, aggiungendo al prodotto finale di essa in quantità sufficiente del cloruro di Reiset si dovrà formare il nuovo isomero: $2Pt(NH_3)Cl_2\,,\,Pt(NH_3)_4Cl_2$ in una quantità corrispondente al cloruro doppio di platinosemiammina e di potassio impiegato.

I risultati delle due esperienze seguenti hanno confermato la previsione.

1ª *Esperienza.* Ad una soluzione acquosa di grammi 1,780 di cloruro di platinosemiammina e di potassio cristallizzato (1) aggiunsi una soluzione di grammi 1,404 di cloruro di Reiset cristallizzato. Immediatamente si separò una sostanza cristallina di colore rosso, la quale in pochi istanti si trasformò in una polvere bianca, che analizzata risultò essere costituita da cloruro di platinodiammina (cloruro di Gros). — Alla soluzione separata colla fil-

(1) Il peso molecolare di questo sale doppio cristallizzato con una molecola di acqua è = 445,16.

trazione dal cloruro di Gros, si aggiunsero grammi 0,702 di cloruro di Reisct e si depositò subito una materia gialla, la quale raccolta e ricristallizzata presentò i caratteri e la composizione del nuovo isomero del sale verde del Magnus.

In questa esperienza ottenni grammi: 1,48 di clorαro del Gros, e grammi: 1,60 del nuovo isomero. Le quantità indicate dalla teoria sono rispettivamente di grammi 1,61 e 1,79.

2ª *Esperienza.* Una soluzione di grammi 2,26 di cloruro doppio di platinosemiammina e di potassio, trattata nel modo eguale a quello seguito nella esperienza precedente, prima con grammi 1,788 e poi con grammi 0,90 di cloruro di Reiset, diede grammi 1,80 di cloruro di Gros e grammi 2,05 del nuovo isomero. Le quantità teoriche sono rispettivamente di grammi 2,04 e 2,27.

Il passaggio assai interessante del cloro da un termine all'altro della combinazione molecolare:

$$2Pt(NH_3)Cl_4, Pt(NH_3)_4Cl_2.$$

non è un fatto nuovo nella storia delle combinazioni ammonicoplatiniche; una trasformazione simile fu già da me osservata nel cloroplatinato di platosodiammina, il quale spontaneamente si scinde in cloruro di Gros e cloruro platinoso (1).

XVIII.

Produzione del nuovo isomero per l'azione di una quantità limitata di ammoniaca sul cloroplatinito potassico.

Le ricerche di Peyrone e quelle posteriori e molto più complete di Cleve hanno dimostrato che il cloruro platinoso può assorbire quantità differenti di ammoniaca trasformandosi gradatamente nei cloruri di platososemidiammina, platosomonodiammina e platosodiammina. La conversione in cloruro di platosodiammina avviene soltanto quando la soluzione di cloruro platinoso viene fatta bol-

(1) Ricerche sopra la proprietà di alcuni composti ammoniacali del platino. Atti della R. Accademia delle scienze di Torino. Vol. XXII (1887).

lire in presenza di un grande eccesso d'ammoniaca. Invece quando la reazione succede alla temperatura ordinaria si formano simultaneamente i tre cloruri sopraindicati, insieme a del sale verde del Magnus, il quale deriva dall'azione secondaria di parte del cloruro platinoso sul cloruro di platosodiammina già formatosi.

Ora per lo scopo principale a cui è indirizzato questo mio lavoro, era interessante di provare se *limitando* la quantità di ammoniaca il cloruro platinoso può convertirsi in un cloruro di una base ammonico-platinica contenente una sola molecola di ammoniaca, il quale abbia la proprietà di combinarsi col cloruro di platosodiammina per dare origine al nuovo isomero del sale verde del Magnus. Nel caso affermativo l'ipotesi da me immaginata per spiegare la costituzione del nuovo isomero riceverà una nuova conferma.

Ad una soluzione di dieci grammi di cloroplatinito potassico (1) in cento centimetri cubici di acqua fredda aggiunsi grammi 0,455 di ammoniaca sciolti in quattro centimetri cubici di acqua. Dopo circa due ore l'ammoniaca era completamente assorbita; la soluzione aveva acquistato una tinta meno carica, e sul fondo del recipiente si era deposta una sostanza non omogenea di un colore giallo nerastro. Questo deposito venne raccolto sopra un filtro, lavato e quindi trattato con acqua bollente, la quale lasciò indisciolti gr. 0,7 di una polvere nera finissima amorfa. La soluzione bollente che aveva un bel color giallo per il raffreddamento depose grammi 1,10 di cloruro di platososemidiammina cristallizzato.

Al liquido poi separato dal miscuglio della sostanza nera e del cloruro di platososemidiammina, aggiunsi un eccesso di cloruro di platosodiammina ed ottenni un abbondante precipitato non omogeneo di colore verdognolo. Questo precipitato trattato alla sua volta con acqua bollente si scisse in grammi 1,5 del nuovo isomero, che si depose in bei cristalli quadratici per il raffreddamento

(1) Per le ragioni già indicate nel corso di questa memoria al cloruro platinoso, anche in queste esperienze, ho sostituito il cloroplatinito potassico, il quale si può ottenere facilmente e prontamente facendo bollire per pochi istanti fuori del contatto dell'aria una mescolanza in proporzioni convenienti di cloruro potassico e cloruro platinoso insieme a dell'acqua non aereata, senza bisogno di sciogliere prima il cloruro platinoso nell'acido cloridrico come viene indicato nei trattati di chimica.

della soluzione, ed in gr. 7,5 di sale verde del Magnus affatto insolubile. — La formazione di questi due corpi dimostra che nel liquido separato dalla sostanza nera e dal cloruro di platososemidiammina, insieme a del cloroplatinito di potassio inalterato esiste del cloruro di platososemiammina. Col sale di Reiset la prima di queste due sostanze formò il sale verde del Magnus, coll' altra invece il nuovo isomero. Ho ripetuto questa esperienza parecchie volte e sempre con eguali risultati, i quali adunque provano che l'ammoniaca reagendo in quantità limitata sul cloruro platinoso, insieme ad altri prodotti, dà pure origine ad un cloruro d' una nuova base del platino contenente una sola molecola di ammoniaca.

Ho studiato alcune delle proprietà della sostanza nera amorfa che si separò insieme al cloruro di platososemidiammina. Per l'azione del calore si decompone deflagrando leggermente e svolgendo acido cloridrico ed ammoniaca. — Contiene in cento parti in peso 71,32 di platino e 13,20 di cloro. — Si scioglie nell'acido cloridrico formando un liquido di colore rosso bruno, il quale per l' azione d' un eccesso di ammoniaca si scolora affatto trasformandosi in cloruro di platosodiammina. — Per l' azione prolungata dell' acido cloridrico bollente questo corpo nero perde dell' ammoniaca e si trasforma in una mescolanza di cloroplatinito d'ammonio e di cloruro della nuova base. Infatti gr. 1,250 di questa sostanza, trattata coll'acido cloridrico nel modo sopraindicato, per l' aggiunta di un eccesso di cloruro di Reiset produssero gr. 1,50 del sale verde del Magnus e gr. 0,60 del nuovo isomero.

Le proprietà sopraindicate autorizzano a ritenere che la sostanza nera, che si forma insieme ad altri corpi per l' azione di poca ammoniaca sul cloruro platinoso, è identica al cloruro di diplatoso-semidiammina, che il Cleve ottenne già facendo agire gli alcali sul cloruro di platoso-semidiammina (1).

XIX.

Formazione del cloruro della nuova base per l'azione dell'acido cloridrico sul cloruro di platososemidiammina.

E cosa già conosciuta che il cloruro di platosodiammina $Pt(NH_3)_4Cl_2$

(1) Cleve, luogo citato, pag. 56.

per l'azione dell' acido cloridrico a caldo, perde due molecole di ammoniaca e si trasforma in cloruro di platosammina (1).

Volli provare se i due cloruri isomeri della seconda base del Reiset, cioè il cloruro di platosammina $Pt\begin{matrix} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{matrix}$, ed il cloruro di platososemidiammina $Pt\begin{matrix} \diagup NH_3-NH_3Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$, possono anch'essi perdere la metà dell' ammoniaca che contengono per trasformarsi in un cloruro di una nuova base $Pt\begin{matrix} \diagup NH_3-Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$, il quale potesse combinarsi col cloruro di platosodiammina per dare sinteticamente il nuovo isomero del sale verde del Magnus da me studiato, ed arrivare così ad un risultato identico a quello ottenuto nelle ricerche riferite nel paragrafo precedente seguendo un metodo affatto opposto.

Il cloruro di platosammina per l'azione dell'acido cloridrico perde assai difficilmente parte della sua ammoniaca, mentre il suo isomero (cloruro di platososemidiammina) trattato nello stesso modo si scinde completamente e con facilità in cloruro della nuova base ed in cloruro d'ammonio.

Ecco i dati numerici di una delle esperienze che ho eseguito : In un apparecchio a ricadere riscaldato a bagno maria lasciai per ventiquattro ore tre grammi e mezzo di cloruro di platososemidiammina in contatto di un eccesso di acido cloridrico.

Dopo avere eliminato coll' evaporazione la maggior parte dell'acido, ripresi il residuo con acqua ed alla soluzione filtrata aggiunsi un eccesso di cloruro di platosodiammina; si formò un' abbondante precipitato di colore verde-giallognolo non omogeneo, il quale trattato con acqua bollente, si scisse in grammi 1,50 di sale verde del Magnus insolubile ed in grammi 3,0 del nuovo isomero

(1) Risulta da altre mie ricerche, che non ho ancora pubblicato, che quando si fa agire l' acido cloridrico sul cloruro della prima base del Reiset, oltre a cloruro di platosammina si produce pure del cloruro di platosomonodiammina, in quantità che variano a seconda della durata dell' azione dell' acido cloridrico, e delle quantità rispettive di acido e di cloruro di Reiset che reagiscono tra loro.

che si depose, cristallizzato in belle lamine dimetriche colorite in giallo, dalla soluzione raffreddata.

È facile lo spiegare la formazione contemporanea di una certa quantità di sale verde del Magnus (cloroplatinito di platosodiammina), quando si ricordi che tra le proprietà del cloruro della nuova base (vedi paragrafo XIII), io ho pur riscontrato quella di perdere l'ammoniaca per l'azione prolungata dell'acido cloridrico, trasformandosi in cloroplatinito d'ammonio, il quale può unirsi direttamente al cloruro di platosodiammina per produrre una quantità corrispondente di sale verde del Magnus.

La resistenza che oppone il cloruro di platosammina $Pt\begin{matrix} \diagup NH_3Cl \\ \diagdown NH_3Cl \end{matrix}$ all'azione dell'acido cloridrico, contribuisce a giustificare la formola di costituzione che gli fu assegnata, partendo da altri criterii, e secondo la quale le due molecole di ammoniaca, a differenza che nel suo isomero

$$Pt\begin{matrix} \diagup NH_3-NH_3-Cl. \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

sarebbero tutte e due direttamente legate all'atomo di platino.

XXI

Sono convinto che a completare la storia del cloruro della nuova base del platino occorrono altri studii che mi propongo d'intraprendere.

Però dalle ricerche finora eseguite mi pare che si possano fino d'ora dedurre le conclusioni seguenti:

1° L'isomero del sale verde del Magnus, che è il prodotto principale che si ottiene facendo agire su questo sale il nitrato ammonico, non è identico nè col cloruro di platosammina, nè con quello di platososemidiammina, come finora si riteneva.

2° Questo isomero è una combinazione molecolare di una molecola di cloruro di platosammina con due molecole d'una nuova

base del platino (platososemiammina) contenente una sola molecola di ammoniaca.

3° Il cloruro della nuova base per l'azione del cloro può passare come i cloruri delle altre basi ammonio-platinose, allo stato di cloruro della corrispondente base platinica (platinosemiammina).

4° Il cloruro della nuova base assorbendo gradatamente ammoniaca può trasformarsi nei cloruri delle basi platiniche superiori (platososemidiammina, platosomonodiammina, platosodiammina).

5° Si può ottenere il cloruro della nuova base con due procedimenti inversi, cioè aggiungendo ammoniaca in quantità limitata al cloruro platinoso, oppure sottraendo ammoniaca al cloruro di platososemidiammina.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Scuola d'Applicazion e per gl'Ingegneri.

Sui prodotti di condensazione del pirrilmetilchetone con l'etere ossalico;

Memoria di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 12 agosto 1890*).

Allo scopo di studiare il comportamento dei chetoni della serie del pirrolo ho intrapreso una serie di ricerche sopra il principale rappresentante di questa classe di composti: il pirrilmetilchetone o α-acetilpirrolo. Ultimamente ho dimostrato, che questa sostanza può combinarsi con un α-dichetone della serie aromatica, il benzile (1), ed ora posso aggiungere che l' α-acetilpirrolo si condensa pure con l' ossalato bietilico, in modo perfettamente analogo a quanto Beyer e Claisen (2) e Claisen e Stylos (3) osservarono riguardo all'acetone ed all'acetofenone.

Sebbene il comportamento del composto principale che ne ri-

(1) Rend. Lincei Vol. VI, 1° sem.; fasc. 9. Gazzetta Chim. 20, 553.

(2) Berl. Berichte XX, 2078.

(3) ibid. XX, 2188.

sulta, l' *etere etilico dell' acido pirroilpiruvico*, si avvicini in molti punti a quello degli eteri che si ottengono dall'acetone e dall' acetofenone, esso può tuttavia dare una serie di derivati, che si scostano affatto da quelli che si ottengono rispettivamente dagli eteri acetilpiruvico e benzoilpiruvico; questo fatto è da attribuirsi principalmente alla presenza del gruppo imminico contenuto nell'anello pirrolico.

I. — *Etere etilico dell'acido pirroilpiruvico.*

Ad una soluzione contenente la quantità di sodio corrispondente ad un atomo in 15 volte il suo peso di alcool assoluto si aggiunge la quantità equivalente ad una molecola di pirrilmetilchetone e sul miscuglio raffreddato con ghiaccio, si versa lentamente ed agitando, il peso di una molecola di ossalato bietilico. La massa dapprima semisolida e poco colorata, man mano che si aggiunge l'ossalato si fa liquida ed assume una colorazione giallo-scura. Si agita vivamente il miscuglio e poi si lascia in riposo alla temperatura ordinaria. Poco a poco il tutto va rapprendendosi in una massa semisolida, che dopo 10-12 ore diviene compatta, rosso-ranciata, disseminata di cristalli.

Si aggiunge un po' d' acqua raffreddata con ghiaccio, e mantenendo freddo il liquido, vi si fa passare una corrente di anidride carbonica. Dalla soluzione, dapprima quasi limpida, dopo qualche tempo va separandosi un abbondante precipitato costituito da cristallini giallognoli, che vengono raccolti su filtro. L' aggiunta di poco acido acetico determina un' ulteriore separazione della stessa sostanza. Il prodotto ottenuto si lava con molt' acqua, si secca nel vuoto e si ricristallizza dal benzolo bollente. Le acque madri contengono un altro corpo di cui si parlerà più avanti.

La sostanza pura si presenta in squame splendenti, leggermente colorate in giallognolo; fonde a 123°; è molto solubile nell' alcool e nel benzolo; poco nell' acqua, quasi insolubile nell' etere petrolico.

All'analisi si ebbero numeri che corrispondono alla formola:

$$C_{10}H_{11}NO_4 .$$

gr. 0,2225 di sostanza, seccata nel vuoto, diedero gr. 0,4729 di CO_2 e gr. 0,1088 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	57,22	57,40
H	5,36	5,26

La sua formazione si può quindi esprimere con l'equazione:

$$C_4H_3NH.CO.CH_3+(COOC_2H_5)_2=C_2H_6O+C_4H_3NH.CO.CH_2COCOOC_2H_5$$

Con cloruro ferrico dà un' intensa colorazione verde, che non scompare per il riposo; le soluzioni benzoliche presentano una leggera fluorescenza verde. La soluzione alcoolica dell' etere pirroilpiruvico trattata con acetato di rame dà un precipitato verde, cristallino, costituito dal sale ramico dell'etere, come in generale fanno tutti i composti che contengono il gruppo:

$$-\ CO\ .\ CH_2\ .\ CO\ -$$

La soda e la potassa scindono questo etere immediatamente in pirrilmetilchetone ed in acido ossalico.

$$C_4H_3NHCOCH_2 \mid COCOOC_2H_5$$

I carbonati alcalini diluiti lo trasformano invece in un' altra sostanza, la quale è l'

imminanidride dell'acido pirroilpiruvico.

Analogamente agisce pure l'ammoniaca formando probabilmente prima l'amide dell' acido, che passa poi ad anidride. Questo composto che è contenuto anche nelle acque madri da cui venne separato l' etere, può ottenersi da queste per acidificazione con acido cloridrico. Si forma tosto un precipitato giallo cristallino che viene raccolto, lavato con molt'acqua e ricristallizzato dal benzolo o dal xilolo.

Si ottengono in tal modo bellissimi aghi giallo-dorati, solubili nell' alcool e nell' acido acetico, poco solubili nel benzolo, quasi

insolubili nell'etere petrolico. Riscaldati in tubicino, sopra 100° si colorano in ranciato, che va facendosi sempre più intenso; verso 250° tutto s' è trasformato in una massa bruno-nera. Le soluzioni acquose, massime per riscaldamento, si alterano molto facilmente e dopo poco tempo si colorano in giallo-bruno.

Quest'anidride si scioglie nei carbonati alcalini con viva effervescenza e le soluzioni sono fortemente colorate in giallo ranciato. Con cloruro ferrico dà una colorazione rosso-bruna. Gli alcali scindono anche questa sostanza in pirrilmetilchetone ed in etere ossalico. Bollita con zinco ed acido acetico si scolora e la soluzione acquista di nuovo all'aria il suo colore giallo.

La sua scomposizione centesimale corrisponde alla formola:

$$C_8H_5NO_3 .$$

I. gr. 0,2008 di sostanza diedero gr. 0,4346 di CO_2 e gr. 0,0695 di H_2O;

II. gr. 0,2169 di sostanza diedero cc. 13,9 di N, misurati a 15° ed a 756,3 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	58,57	—	58,89
H	3,84	—	3,07
N	—	8,68	8,59

Questa sostanza, come si vede, differisce dall' acido pirroilpiruvico per una molecola d'acqua in meno:

$$C_8H_7NO_4 - H_2O = C_8H_5NO_3 .$$

La sua formola venne confermata da una determinazione del peso molecolare, fatta col metodo di Raoult, in soluzione acetica:

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
0,7169	0,16	174	163

Si è quindi condotti ad ammettere che si tratti di un' anidride

imminica dell'acido pirroilpiruvico, la di cui formazione può essere interpretata nel seguente modo :

```
      CH ― CH              CH ― CH
       ‖    ‖               ‖    ‖
       C    CH              C    CH
  CO ⁄  \  ⁄           CO ⁄  \  ⁄
   |    NH               |    N
   |               =     |    |        +   C₂H₆O.
  CH₂  COOC₂H₅          CH₂   CO
     \ ⁄                   \ ⁄
     CO                    CO
```

Un fatto analogo è stato osservato da Stokes e von Pechmann (1) riguardo all'etere ammico dell'acido β-ossiammidoglutarico, il quale per azione dei carbonati alcalini dà direttamente la glutazina :

```
     OHCNH₂               CNH
   CH₂ ⁄ \ CH₂        CH₂ ⁄ \ CH₂
    |      |           |      |
    CO     CO    =     CO     CO     + H₂O + C₂H₆O ,
    |      |            \    ⁄
   HN H    OC₂H₅          NH
```

che per trattamento con acido cloridrico passa a triossipiridina.

La facilità con cui si formano questi derivati dipende probabilmente dalla stabilità delle catene costituite da sei atomi. Tanto nel caso dell'etere pirroilpiruvico quanto in quello dell'etere β-ossiammidoglutarico si effettua la formazione di un nucleo piridico. Anche altri acidi della serie del pirrolo possono dare origine ad imminanidridi (pirocolle) com' è stato trovato da Ciamician (2) e da Magnanini (3); in questo caso però le anidridi, derivando da acidi α-pirrolcarbonici, si formano a spese di due molecole dell'acido. Così, ad esempio, le pirocolle dell' acido α-carbopirrolico e

(1) Berl. Berichte XIX, 2694.

(2) Gazzetta Chimica XIII, 563; Berl. Berichte XVII, 103.

(3) Rend. Lincei Vol. IV, fasc. 6, II semestre.

dell' acido $\alpha\beta$-dimetilpirrol-α'-monocarbonico si potranno rispettivamente rappresentare con le seguenti formole:

CH CH
CH C
N CO
CO N
C CH
CH
CH

CH · CCH_3
CH_3C C
N CO
CO N
C CCH_3
CH_3C
CH

Questi corpi contengono pure un anello di sei atomi e si potrebbero considerare secondo la nomenclatura proposta da Bischoff (1) come derivati della α-γ-diacipiperazina. Sotto questo aspetto le pirocolle si potrebbero paragonare alle lattidi (molecola doppia) e l'anidride dell' acido pirroilpiruvico ai lattoni (molecola semplice).

L'anidride pirroilpiruvica reagisce con l' idrossilammina e con la fenilidrazina; i liquidi si colorano intensamente in rosso-bruno, ma si ottengono prodotti resinosi da cui non ho potuto ricavare composti definiti. Essa reagisce anche prontamente con l' ortofenilendiammina. Mescolando infatti soluzioni alcooliche od acetiche di quantità equimolecolari di ortofenilendiammina e dell' anidride pirroilpiruvica, il liquido assume tosto una colorazione rosso-bruna e dopo poco tempo si separa un abbondante precipitato rosso, cristallino, che si purifica per ripetute cristallizzazioni dallo xilolo bollente. Ha l'aspetto d'una polvere cristallina d'un giallo-rossastro che, riscaldata a 200°, incomincia a colorarsi in bruno ed a 250° si è trasformata in una massa quasi nera. È pochissimo solubile nell' alcool, nell' etere acetico, nel cloroformio e nel benzolo; si scioglie invece con certa facilità nel xilolo bollente. Le soluzioni presentano tutte fluorescenza verde. Questa sostanza abbrucia con

(1) Berl. Berichte XXII, 1777.

grandissima difficoltà, per cui è non agevole ottenere all' analisi numeri molto esatti. La formola:

$$C_{14}H_9N_3O$$

è però sufficientemente accertata.

I. gr. 0,2102 di sostanza seccata a 100^0 diedero gr. 0,5456 di CO_2 e gr. 0,0799 di H_2O;

II. gr. 0,1378 di sostanza, seccata a 100^0, diedero cc. 21,6 di N misurati a 24^0 ed a 754 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	70,79	—	71,48
H	4,22	—	3,83
N	—	17,94	17,87

La sua formazione si può quindi esprimere con l'equazione:

$$C_8H_5NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{14}H_9N_3O + 2H_2O \ .$$

Questa reazione è assai importante perchè dimostra come nell'anidride pirroilpiruvica sieno contenuti due carbonili vicini, conformemente all'ipotesi fatta. La sostanza possiede molti caratteri delle *azine;* si discioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione verde-azzurra intensa e da questa soluzione viene riprecitata dall' acqua. I riducenti (zinco ed acido acetico) la scolorano ed il liquido riacquista all' aria il suo colore primitivo. Possiede reazione debolmente acida, perciò è da ammettersi che contenga l' ossigeno ossidrilico anzichè chetonico. In questo modo si può spiegare la formazione di un derivato benzoilico

$$C_{14}H_8N_3O(C_6H_5 . CO) \ ,$$

che si forma trattando, secondo il metodo di Baumann (1), le soluzioni alcaline dell' azina con cloruro di benzoile. Il composto benzoilico cristallizza in minutissimi aghi gialli, che fondono a 166^0;

(1) Berl. Berichte XIX, 3218.

la sua soluzione nel benzolo o nel cloroformio possiede una magnifica fluorescenza verde.

L'azina in questione si potrà quindi rappresentare con una delle due formole:

CH CH
CH N N CH
CH C C C oppure
CH C(OH)
C C
CH N CH

CH CH
CH N N CH
CH C C C
CH CO
C C
CH N CH_2

le quali mostrano come nella molecola di questa sostanza si trovino riuniti i nuclei pirrolico, piridico, pirazinico e benzolico.

I fatti finora esposti provano come l'anidride pirroilpiruvica debba avere la costituzione che le ho attribuita La sua formazione è determinata dalla presenza dell'idrogeno imminico del nucleo pirrolico, perchè gli acidi, di egual costituzione, derivanti dall'acetone e dall'acetofenone, cioè gli acidi acetilpiruvico e benzoilpiruvico, non sono in grado di formare anidride. L'anidride pirroilpiruvica contiene ad un tempo un anello pirrolico ed un anello piridico fra loro saldati, e si può considerare come derivante da

un nucleo composto da otto atomi di carbonio e da un atomo di azoto, isomero a quello dell'indolo.

Nucleo dell'indolo

Nucleo della nuova sostanza

La base ipotetica C_8H_7N, isomera all' indolo, si potrebbe chiamare *piridindolo* o più brevemente *pirindolo*, e l' imminanidride dell' acido pirroilpiruvico deriverebbe da un tetraidropirindolo e precisamente sarebbe l'

1-2-4-trichetotetraidropirindolo.

Feci dei tentativi per eliminare l' ossigeno da questa sostanza, mediante il pentacloruro di fosforo; finora però non sono giunto a risultati favorevoli.

Ho potuto però osservare che scaldandola con la polvere di zinco, dà una sostanza d'un odore che ricorda lontanamente quello delle basi piridiche.

II. — *Azione dell'anilina sull'etere dell'acido pirroilpiruvico.*

Un grammo dell'etere venne sciolto a caldo nella quantità necessaria di acido acetico ed alla soluzione vennero aggiunti 2 gr.

di anilina, sciolti pure in poco acido acetico. Il liquido acquista immediatamente una colorazione giallo-bruna; si riscalda qualche istante ancora e per raffreddamento si separa una massa gialla cristallina, che si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'alcool. S'ottengono in tal modo lunghi aghi d'un giallo citrino, che fondono a 114-115°. Con acido solforico concentrato danno una bella colorazione rossa.

All'analisi si ebbero numeri, che concordano con la formola:

$$C_{16}H_{16}N_2O_3 \ .$$

gr. 0,2376 di sostanza, seccata nel vuoto, diedero gr. 0,5945 di CO_2 e gr. 0,1267 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	68,23	67,62
H	5,92	5,63

La reazione fra etere pirroilpiruvico ed anilina si può quindi esprimere con l'equazione:

$$C_{10}H_{11}NO_4 + C_6H_5NH_2 = C_{16}H_{16}N_2O_3 + H_2O \ .$$

L'anilina reagisce similmente anche sull'anidride pirroilpiruvica.

Si trattano nel modo precedentemente descritto una parte di anidride con 2 parti di anilina e dal liquido intensamente colorato in rosso-bruno si separa un precipitato formato da pagliette brunastre, che si fanno cristallizzare dall'alcool assoluto. La sostanza pura ha l'aspetto di squamette brune dotate di magnifico splendore metallico; fonde a 218°; con acido solforico concentrato dà un 'intensa colorazione violetta. È quasi insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alccol e nell'acido acetico.

L'analisi dette numeri che conducono alla formola:

$$C_8H_5NO_2(C_6H_5N) \ .$$

gr. 0,2349 di sostanza, seccata a 100°, diedero gr. 0,6084 di CO_2 e gr. 0,0949 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	70,63	70,58
H	4,48	4,20

Anche questa sostanza si forma quindi per azione d'una molecola di anilina sopra una dell'anidride:

$$C_8H_5NO_3 + C_6H_5\,NH_2 = C_{14}H_{10}N_2O_2 + H_2O.$$

Con altre ammine della serie aromatica si ottengono prodotti di condensazione analoghi.

Per formarmi un criterio intorno alla posizione che il residuo dell'anilina occupa nella molecola di queste due sostanze, ho voluto vedere se il composto anilico dell'etere potesse essere trasformato nel derivato anilico dell'anidride, precisamente come dall'etere pirroilpiruvico si passa al trichetotetraidropirindolo. A tale scopo ho trattato una soluzione dell'etere anilico in poco alcool bollente, con ammoniaca alcoolica. Il liquido si colorò in rosso-bruno e dopo qualche istante si depose una massa cristallina, che venne purificata ricristallizzandola dall'alcool. Si ottengono così squame giallo-ranciate che ricordano pel loro aspetto l'azobenzolo; esse fondono a 218^0, come il composto anilico direttamente ottenuto dall'anidride pirroilpiruvica; danno la stessa reazione con acido solforico concentrato e possiedono la medesima composizione:

$$C_{14}H_{10}N_2O_2\ .$$

gr. 0,2028 di sostanza, seccata a 100^0, diedero gr. 0,5238 di CO_2 e gr. 0,0806 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	70,42	70,58
H	4,43	4,20

Quantunque l'aspetto esterno di queste due sostanze sia diverso, pure non v'ha dubbio sulla loro identità: con ciò è dimostrato che nell'etere anilpirroilpiruvico e nell'anildichetotetraidropirindolo il resi-

duo dell'anilina occupa posizioni che si corrispondono. L'anilanidride non si combina con l'ortofenilendiammina e perciò non può contenere i due carbonili vicini; il residuo dell' anilina deve quindi trovarsi nella posizione α rispetto al gruppo carbossilico nell'etere pirroilpiruvico e perciò le formole di costituzione dei due derivati anilici non possono essere che le seguenti:

$$\begin{array}{l} C_4H_3NH \\ \vert \quad \alpha \\ CO.CH_2.C(N.C_6H_5).COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{l} C_4H_3NH \\ \vert \\ CO.CH{=}C(NH.C_6H_5)COO_2H_5 \end{array}$$

etere etilico dell'acido α-anilpirroilpiruvico

e

$$\begin{array}{ll} C_4H_3 & \!\!-N \\ \vert & \;\vert \\ CO & CO \\ \vert & \;\vert \\ CH_2 & \!\!-C.NC_6H_5 \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{ll} C_4H_3 & \!\!-N \\ \vert & \;\vert \\ CO & CO \\ \vert & \;\vert \\ CH & \!\!= C(NH.C_6H_5) \end{array}$$

anidride dell'acido α-anilpirroilpiruvico.

Da entrambi questi corpi si ottiene, per azione della potassa, l'*acido α-anilpirroilpiruvico*, che a differenza della sostanza da cui deriva è stabile e non si trasforma spontaneamente nell'anidride.

Per prepararlo si aggiunge ad una soluzione alcoolica dell'etere anilico, una soluzione diluita e fredda di potassa; si produce tosto una intensa colorazione rossa, che subito scompare per dar luogo ad una colorazione gialla del liquido. Acidificando la soluzione fredda con acido cloridrico diluito, si separa una sostanza gialla, che viene lavata con molt'acqua e ricristallizzata dal benzolo bollente. Si ottengono così cristalli giallo-ranciati, durissimi; la polvere è d'un giallo intenso; fonde a 179° decomponendosi completamente.

All'analisi si ebbero numeri che corrispondono alla formola:

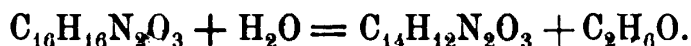
$$C_{14}H_{12}N_2O_3 .$$

gr. 0,2046 di sostanza, seccata a 100°, diedero gr. 0,4934 di CO_2 e gr. 0,0911 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	65,76	65,60
H	4,94	4,68

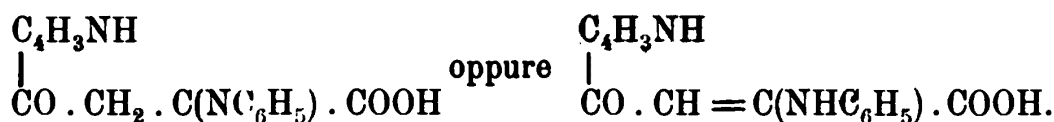
La sua formazione si può quindi esprimere con l'equazione:

$$C_{16}H_{16}N_2O_3 + H_2O = C_{14}H_{12}N_2O_3 + C_2H_6O.$$

Con acido solforico concentrato si colora in rosso come l'etere da cui deriva.

La soluzione del sale ammonico, che è colorata in giallo, ha il seguente comportamento con le soluzioni metalliche:

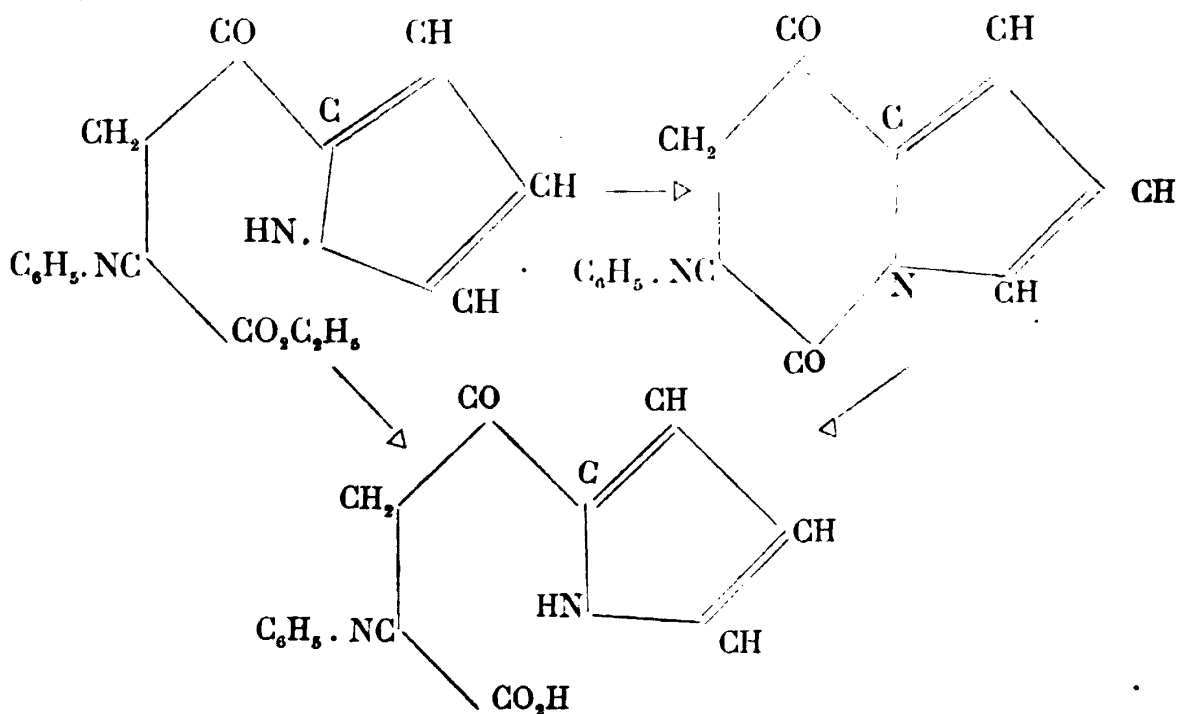
nitrato d'argento, precipitato giallo caseoso;
cloruro ramico, precipitato verde chiaro, solubile a caldo;
solfato di nichelio, non precipita;
cloruro mercurico, precipitato giallo-pallido insolubile a caldo;
cloruro di zinco, precipitato giallo;
solfato di magnesio, non precipita;
nitrato di piombo, precipitato giallo voluminoso, solubile a caldo;
nitrato di bario, non precipita;
cloruro ferrico, precipita in giallo; il liquido sovrastante è intensamente colorato in verde.

Sottoponendo ad eguale trattamento il composto anilico dell'anidride, si ottiene, naturalmente, lo stesso acido, al quale spetta perciò la seguente costituzione:

$$\begin{array}{l} C_4H_3NH \\ | \\ CO\,.\,CH_2\,.\,C(NC_6H_5)\,.\,COOH \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{l} C_4H_3NH \\ | \\ CO\,.\,CH = C(NHC_6H_5)\,.\,COOH. \end{array}$$

Lo schema seguente indica le trasformazioni reciproche di questi composti:

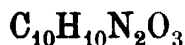
CO CH
CH₂ C CH
HN. CH
C₆H₅.NC CO₂C₂H₅

CO CH
CH₂ C CH
C₆H₅.NC N CH
CO

CO CH
CH₂ C CH
HN CH
C₆H₅.NC CO₂H

III. — *Azione dell'idrossilammina sull'etere pirroilpiruvico.*

gr. 1,5 dell'etere pirroilpiruvico vennero fatti bollire per qualche istante con gr. 3 di cloridrato d' idrossilammina in soluzione acetica. Il liquido si colora leggermente in bruno e dopo qualche minuto vi s'aggiunge dell'acqua, la quale determina la separazione di una massa cristallina biancastra, che si purifica bollendola dapprima con alcool e nero animale e poi ricristallizzandola ripetutamente da alcool diluito. Si presenta in aghetti bianchi che fondono a 123-124°. Con acido nitrico dà un'intensa colorazione verde.

L'analisi conduce alla formola :

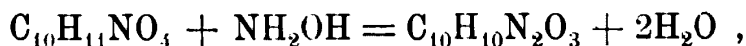
$$C_{10}H_{10}N_2O_3$$

I. gr. 0,1942 di sostanza, seccata nel vuoto, diedero gr. 0,4167 di CO_2 e gr. 0,0911 di H_2O;

II. gr. 0,1801 di sostanza diedero 21,4 cc. d'azoto, misurati a 21°, e 757,4 mm.

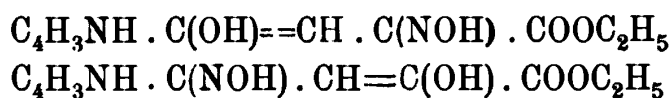
In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	58,51	—	58,25
H	5,21	—	4,86
N	—	13,79	13,59

La reazione fra idrossilammina ed etere pirroilpiruvico si può quindi esprimere con l'equazione:

$$C_{10}H_{11}NO_4 + NH_2OH = C_{10}H_{10}N_2O_3 + 2H_2O \ ,$$

e la sostanza formatasi si può riguardare come derivante da una monossima dell'etere pirroilpiruvico, meno una molecola d'acqua.

L'etere pirroilpiruvico può dare due composti ossimici e l'eliminazione dell'acqua può avvenire in diversi modi, come si può facilmente intendere considerando le due formole seguenti:

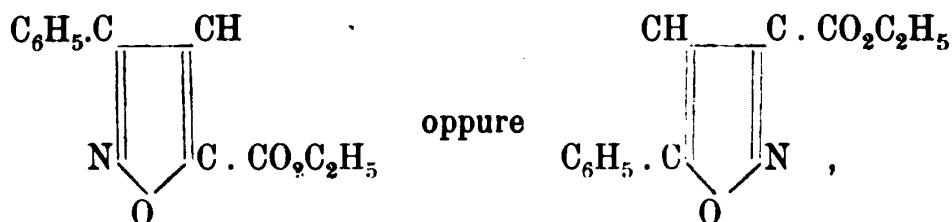
$$C_4H_3NH . C(OH){=}CH . C(NOH) . COOC_2H_5$$
$$C_4H_3NH . C(NOH) . CH{=}C(OH) . COOC_2H_5$$

In entrambi i casi una molecola d'acqua si può eliminare tanto fra l'ossidrile ossimico e l'idrogeno ossidrilico, oppure fra l'ossidrile ossimico e l'idrogeno imminico. Siccome, che io mi sappia, questo e il primo caso in cui venne studiata l'azione dell'idrossilammina sopra un etere della forma:

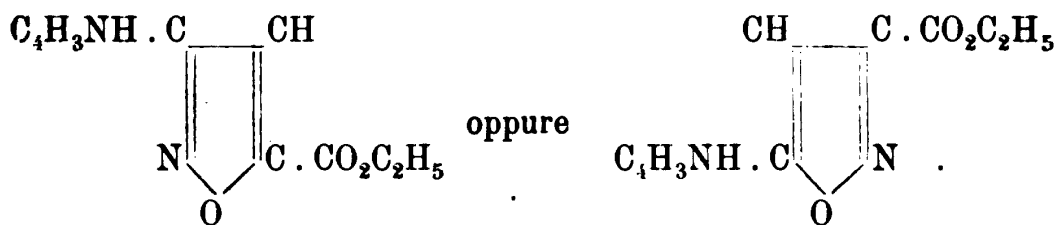
$$R . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5 \ ,$$

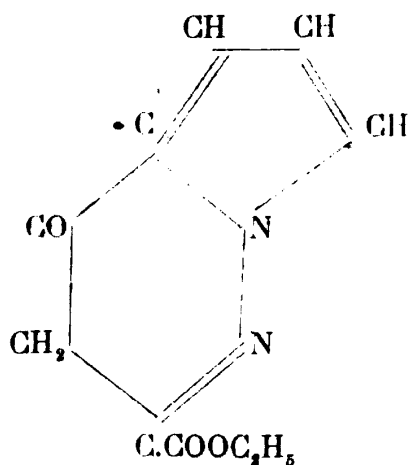
volli dapprima vedere se la presenza del gruppo imminico è condizione necessaria alla formazione di un'anidride dell'ossima. Dalle ricerche di Claisen e Lowmann (1) e di Zedel (2) risulta che alcuni β-dichetoni, come, per esempio, il benzoilacetone, reagendo con l'idrossilammina, danno non già la monossima corrispondente, ma un'anidride di questa, ed ammettono che l'anidride si formi a spese dell'ossidrile ossimico e dell'idrogeno ossidrilico. Essi considerano questi composti come derivati dal *monoazolo,* o secondo la nomenclatura di Hantzsch dall'*isossazolo* (3). Trattando con cloridrato d'idrossilammina l'etere dell'acido benzoilpiruvico, ho trovato che anche in questo caso si forma non già la monossima,

(1) Berl. Berichte XXI, 1149.
(2) „ XXI, 2178.
(3) Liebig's Annalen 249,4.

bensì un' anidride di questa, la cui costituzione si potrà rappresentare con una delle formole:

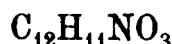
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C \text{———} CH & & CH \text{———} C\,.\,CO_2C_2H_5 \\ \| \qquad \| & \text{oppure} & \| \qquad \| \\ N \quad C\,.\,CO_2C_2H_5 & & C_6H_5\,.\,C \quad N \\ \diagdown \; O \; \diagup & & \diagdown \; O \; \diagup \end{array} ,$$

La sostanza che si ottiene in modo analogo dall' etere pirroilpiruvico, potrà avere pertanto una delle seguenti formole di costituzione:

$$\begin{array}{ccc} C_4H_3NH\,.\,C \text{———} CH & & CH \text{———} C\,.\,CO_2C_2H_5 \\ \| \qquad \| & \text{oppure} & \| \qquad \| \\ N \quad C\,.\,CO_2C_2H_5 & & C_4H_3NH\,.\,C \quad N \\ \diagdown \; O \; \diagup & & \diagdown \; O \; \diagup \end{array} .$$

Ciò però non esclude la possibilità che l'eliminazione dell'acqua possa avvenire anche fra l' ossidrile ossimico e l' idrogeno imminico, nel qual caso si potrebbe passare a derivati della piridazina:

$$\begin{array}{ccccc} & & CH \text{———} CH & & \\ & C & & CH & \\ CO & & N & & \\ | & & | & & \\ CH_2 & & N & & \\ & C.COOC_2H_5 & & & \end{array}$$

Finora però nulla si può decidere con sicurezza sul vero modo in cui si compie questa reazione.

Riscaldando l' etere benzoilpiruvico col doppio del suo peso di cloridrato d' idrossilammina in soluzione alcoolica, dopo scacciata la maggior parte dell' alcool, rimane un liquido oleoso, che dopo qualche tempo si solidifica in gran parte e che si purifica ricristallizzandolo dall'alcool diluito.

Si ottengono così grandi prismi incolori, che fondono a 52°. La composizione :

$$C_{12}H_{11}NO_3$$

di questa sostanza corrisponde ad una delle due formole di costituzione prima accennate.

gr. 0,2326 di sostanza, seccata nel vuoto, diedero gr. 0,5654 di CO_2 e gr. 0,1110 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	66,29	66,35
H	5,30	5,07

Questo etere dà per trattamento con potassa un acido che fonde verso 162° e che io non ho ulteriormente studiato.

Il composto ossimico dell' etere pirroilpiruvico si trasforma per saponificazione facilmente nell'acido corrispondente. Aggiungendo alla soluzione alcoolica e calda dall' etere un eccesso di soluzione acquosa di potassa, il liquido assume una leggera colorazione rosea. Acidificando la soluzione, dopo aver allontanato l' alcool si separa una massa cristallina, che si purifica bollendola in soluzione alcoolica con nero animale e facendola poi cristallizzare ripetutamente da alcool diluito.

Si ottengono in tal modo grandi aghi bianchi, appiattiti, dotati di vivo splendore, che fondono a 179°, decomponendosi completamente.

I risultati analitici concordano con la formola :

$$C_8H_6N_2O_3 .$$

gr. 0,1811 di sostanza, seccata nel vuoto, diedero gr. 0,3576 di CO_2 e gr. 0,0588 H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	53,85	53,93
H	3,60	3,37

Anche a questo acido, come all' etere da cui deriva, evidentemente possono competere due formole di costituzione.

Quest'acido è quasi insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool, poco solubile nel benzolo e nel cloroformio. Con acido solforico e bicromato potassico si colora in rosso; umettato con una goccia di acido nitrico concentrato dà una magnifica colorazione verde.

La soluzione del sale ammonico si comporta nel seguente modo con le soluzioni metalliche:

nitrato d'argento, precipitato bianco-giallognolo;

solfato di rame, precipitato verde;

solfato di nichelio, non precipita;

cloruro mercurico, precipitato bianco caseoso;

cloruro di zinco, precipitato bianco; solubile a caldo;

cloruro ferrico, precipitato giallognolo che per riscaldamento diventa rosso-bruno;

acetato di piombo, precipitato bianco solubile a caldo.

VI. — *Azione della fenilidrazina sull'etere pirroilpiruvico.*

L' etere pirroilpiruvico si combina con una molecola di fenilidrazina eliminando due molecole d'acqua.

gr. 1,4 dell'etere e gr. 0,8 di fenilidrazina vennero riscaldati, in soluzione acetica, per qualche minuto a b. m. Il liquido colorato in rosso-bruno si rapprende per raffreddamento in una massa semisolida, che viene lavata con molt' acqua e purificata per cristallizzazione dall'alcool diluito, adoperando nero animale.

Si ottengono in tal modo minutissimi cristallini bianchi, filiformi, che hanno un leggero riflesso roseo; fondono a 168°, rammollendosi qualche grado prima. La soluzione alcoolica trattata con bicromato potassico ed acido solforico dà una bella colorazione rosso-violetta.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola:

$$C_{16}H_{15}N_3O_2.$$

gr. 0,2122 di sostanza, seccata nel vuoto, diedero gr. 0,5336 di CO_2 e gr. 0,1076 di H_2O.

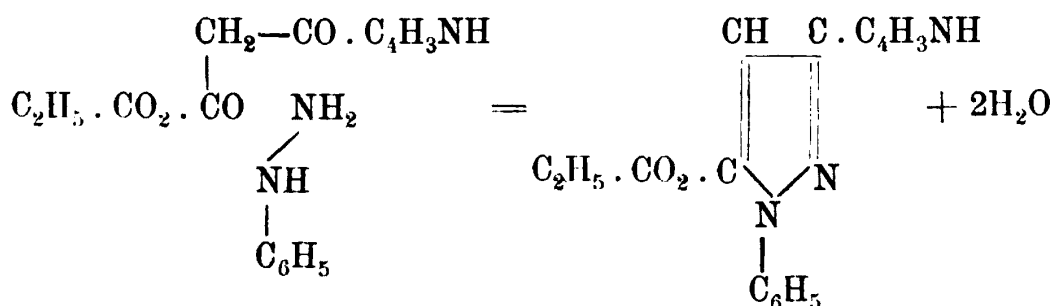
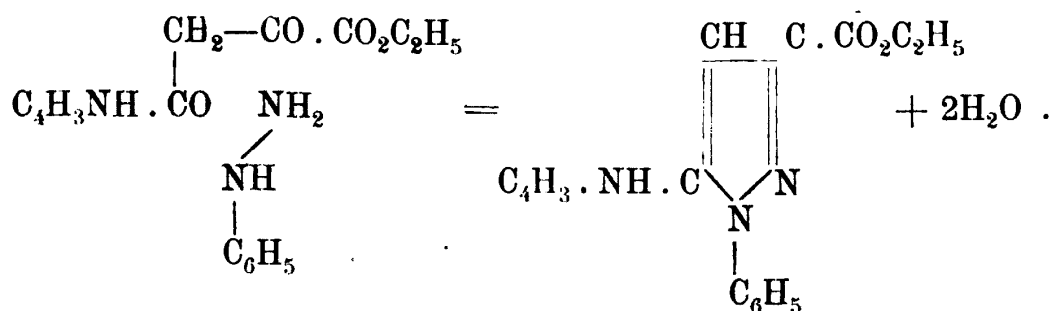
In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	68,57	68,32
H	5,63	5,33

Evidentemente si tratta di un pirrazolo, al quale possono competere due differenti formole di costituzione:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH_2-CO\,.\,C_4H_3NH \\
\qquad\quad | \\
C_2H_5\,.\,CO_2\,.\,CO \quad NH_2 \\
\qquad\qquad\qquad / \\
\qquad\qquad\quad NH \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad C_6H_5
\end{array}
=
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH \quad C\,.\,C_4H_3NH \\
\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\
C_2H_5\,.\,CO_2\,.\,C \diagdown\!\diagup N \\
\qquad\qquad\qquad N \\
\qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad C_6H_5
\end{array}
+ 2H_2O
$$

oppure:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH_2-CO\,.\,CO_2C_2H_5 \\
\qquad\quad | \\
C_4H_3NH\,.\,CO \quad NH_2 \\
\qquad\qquad\qquad / \\
\qquad\qquad\quad NH \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad C_6H_5
\end{array}
=
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH \quad C\,.\,CO_2C_2H_5 \\
\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\
C_4H_3\,.\,NH\,.\,C \diagdown\!\diagup N \\
\qquad\qquad\qquad N \\
\qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad C_6H_5
\end{array}
+ 2H_2O\;.
$$

Secondo la nomenclatura proposta da Knorr (1) il primo sarebbe da chiamarsi etere dell' acido 1-fenil-3-pirril-5-carbopirrazolico, il secondo invece etere dell'acido 1-fenil-5-pirril-3-carbopirrazolico.

Da questo etere si ottiene facilmente l'acido corrispondente riscaldando la soluzione alcoolica dell' etere con potassa a b. m. Dopo aver eliminato l'alcool si ottiene per acidificazione con acido cloridrico un precipitato, che venne fatto cristallizzare ripetutamente dall'alcool diluito.

In questo modo si ottiene un prodotto che fonde a 215° e che si presenta in grandi aghi bianchi. Riscaldato sopra il suo punto di fusione si scompone con sviluppo gassoso, probabilmente per perdita di anidride carbonica.

L'analisi della sostanza seccata a 100° diede numeri, che corrispondono alla formola:

$$C_{14}H_{11}N_3O_2.$$

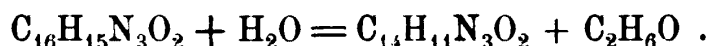
gr. 0,2153 di sostanza diedero gr. 0,5234 di CO_2 e gr. 0,0890 di H_2O.

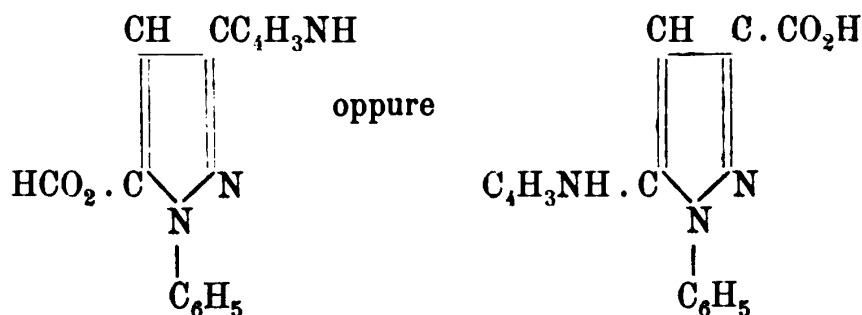
In 100 parti:

(1) Liebig's Annalen 238, 137.

	trovato	calcolato
C	66,28	66,40
H	4,59	4,34

La sua formazione si può esprimere quindi con la seguente equazione :

$$C_{16}H_{15}N_3O_2 + H_2O = C_{14}H_{11}N_3O_2 + C_2H_6O \ .$$

Anche a quest' acido sarà da attribuire una delle due formole corrispondenti a quelle dell'etere da cui deriva:

```
   CH ── CC4H3NH                      CH ── C.CO2H
   ||      ||                          ||      ||
   ||      ||          oppure          ||      ||
HCO2.C\   /N                  C4H3NH.C\   /N
       N                                 N
       |                                 |
      C6H5                              C6H5
```

Esso è molto solubile nell'alcool e nell' acetone, insolubile nel benzolo e nell'etere petrolico. Trattato con qualche goccia di carbonato sodico e poi con nitroprussiato sodico dà una colorazione verde. Il sale ammonico ha il seguente comportamento con le soluzioni metalliche:

nitrato d'argento, precipitato bianco;

solfato di rame, precipitato bianco verdastro, poco solubile a caldo;

solfato di nichelio, precipitato bianco azzurrognolo, a caldo facilmente solubile.

nitrato di cobalto, precipitato roseo;

nitrato di bario, dopo qualche tempo si forma un precipitato bianco, solubilissimo nell'acqua bollente;

solfato di cadmio, precipitato bianco, solubile a caldo;

solfato di magnesio, non precipita;

nitrato di piombo, precipitato bianco, poco solubile a caldo;

cloruro ferrico, precipitato grigio-nero voluminoso; per riscaldamento si colora in bruno granato.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale.

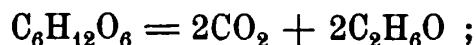
Un metodo volumetrico per determinare la glicerina nei vini;

di V. OLIVERI e M. SPICA.

(*Giunta il 14 agosto 1890*).

Tra gli elementi che costituiscono il vino, la glicerina occupa un posto importante, benchè vi sia contenuta in debole proporzione.

Pasteur, che fu il primo a scoprirne la presenza nei linquidi fermentati, potè dimostrare (1) che il glucosio sotto l' azione del fermento da una parte si decompone in anidride carbonica ed alcool etilico secondo la equazione :

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O \;;$$

e dall'altra, come reazione secondaria, prende gli elementi dell'acqua e si trasforma in acido succinico e glicerina a tenore della equazione :

$$49C_6H_{12}O_6 + 30H_2O = 12C_4H_6O_4 + 72C_3H_8O_3 + 30CO_2 \,,$$

che è la traduzione approssimativa dei risultati numerici delle analisi.

Lo stesso autore nel classico lavoro sulla fermentazione alcoolica (2) venne a queste altre conclusioni: cento parti di zucchero di canna $C_{12}H_{22}O_{11}$ corrispondenti a 105,26 parti di glucosio $C_6H_{12}O_6$, producono presso a poco :

Alcool etilico	51,11
Anidride carbonica	49,32
Acido succinico	0,67
Glicerina	3,16
Materia ceduta al fermento. .	1,00
	105,26

Da ciò il confronto tra le quantità dell' alcool e della glicerina

(1) Annales de Chimie et Physique (3e serie) t. LVIII, pag. 330.

(2) Loco citato.

nei vini genuini, che, secondo le accennate esperienze, darebbe il rapporto di 100 parti in peso di alcool per 6,18 parti di glicerina.

Questo rapporto, in seguito ad altre esperienze, fu trovato non corrispondente al vero e la Commissione Imperiale dei periti chimici tedeschi, chiamata dal governo a dare il suo parere sui metodi di analisi dei vini, nella seduta di aprile 1884, rilevando la necessità di dosarvi la glicerina, stabilì che a 100 parti di alcool in peso debbano corrispondere da sette a quattordici parti di glicerina, e che lo spostamento dei limiti di tale rapporto debba considerarsi come una sofisticazione dei vini per aggiunta di alcool o di glicerina.

Incaricati dal Ministero di Agricoltura di fare le analisi complete di numerosi campioni di vini genuini siciliani, all'oggetto di desumerne la quantità media delle sostanze che concorrono a costituirli, abbiamo inteso il bisogno, per la glicerina, di possedere un metodo di dosaggio che, oltre a dare risultati esatti, fosse di pronta e facile esecuzione come si ha per altre sostanze.

I metodi finora conosciuti possono riassumersi in tre. Il primo con cui si determina la glicerina direttamente, estraendola dal vino, mercè preventivi trattamenti che variano con gli autori che li hanno proposti. Questo metodo fu per la prima volta indicato da Pasteur e successivamente modificato da E. Reichardt (1), da Neubauer e Borgmann (2), Kayser (3) e da altri sperimentatori.

Esso è difettoso perchè l'evaporazione del vino quasi a secco e della soluzione alcoolica-eterea, con la quale si tratta il residuo, trasporta sempre delle quantità più o meno apprezzabili di glicerina, e perchè lo stesso liquido di estrazione (alcool ed etere) accanto alla glicerina scioglie del glucosio.

Questi fatti sono stati indubbiamente constatati da I. Moritz (4), B. Haas (5), K. Kulisch (6) e da molti altri.

Il secondo metodo si fonda sull'ossidazione della glicerina con

(1) Zeit. für anal. Chem. 1878, p. 109.
(2) » 1878, p. 442.
(3) Rep. anal. Chem. 1882, p. 129.
(4) Chem. Centralblatt 1889, p. 206.
(5) Chem. Zeit. 1889, Chem. Rep., p. 246.
(6) Weinbau u. Wienhandel 1889, N. 12, p. 110.

bicromato potassico " L. Leger (1), C. F. Cross ed E. I. Bevan (2), O. Hehner (3) ", o con permanganato potassico " Lalieu (4), W. Fox e Wanklyn (5), Iolles (6) e Planchon (7) , determinandone la quantità da quella dell'ossigeno consumato, o dal peso dei prodotti della sua ossidazione. Per la pratica di questo metodo si sono fatte molte proposte, alcune di difficile esecuzione, altre con risultati incerti.

Il terzo metodo consiste nel dosare la glicerina gravimetricamente, trasformandola prima in un composto insolubile, cioè nella di e tribenzoilglicerina, Bauman (8), Diez (9). Anche questo metodo ha bisogno di cure lunghe e noiose e fu reso di pratica applicazione per la ricerca della glicerina nelle broscie (13) e nei vini (11) da H. von Törring.

Il metodo che noi proponiamo è basato sulla proprietà che ha la glicerina di volatilizzarsi a 180^0 nel vuoto senza subire alcuna alterazione, e di essere ossidata in soluzione acida dal permanganato potassico.

Per avere criteri esatti su tali proprietà, abbiamo istituite due serie di esperienze, tendenti da una parte a vedere se la glicerina in soluzione acquosa passa integralmente alla distillazione e dall'altra parte a conoscere la quantità di ossigeno che si consuma nell'ossidare un dato peso di glicerina ed in quali sensi avviene questa ossidazione.

Per le nostre ricerche abbiamo adoperato glicerina chimicamente pura, assicurandoci della sua purezza per mezzo dell'analisi elementare. Difatti:

I. gr. 0,4193 di sostanza fornì gr. 0,6020 di CO_2 e gr. 0,3365 di H_2O;

(1) Rep. der analyt. Chem. vol. 6, p. 631.
(2) Chem. News vol, 55, p. 42.
(3) The Analyst. vol. 12, p. 44.
(4) Manuale d'alcalimetria, p. 25.
(5) Chemical News t. 53, p. 15.
(6) Zeits. Chem. Ind. 1887, p. 22.
(7) Com. Rend. vol. 107, p. 246.
(8) Berichte 1886, p. 3218.
(9) Zeit. für Physiol. Chem. 1887, p. 472.
(10) Die Land. Versuchs-stat. vol. 36, p. 29.
(11) Zeit. f. ang. Chem. 1889, p. 362.

II. gr. 0,4752 di sostanza fornì gr. 0,6805 di CO_2 e gr. 0,3802 di H_2O.

Questi dati portano alla composizione centesimale:

	I.	II.
Carbonio	39,15	39,07
Idrogeno	8,91	8,88

La teoria per $C_3H_8O_3$ richiede:

Carbonio	39,13
Idrogeno	8,69

Esperienze

Un dato peso di glicerina venne disciolto in tanta acqua distillata sul permanganato potassico da ottenere una soluzione all'uno per mille di glicerina.

Dieci centimetri cubici di tale soluzione li abbiamo introdotti in una stortina di vetro tubulata che chiudeva con turacciolo di vetro e smerigliato. Il collo della stortina era attaccato ad un piccolo refrigerante Liebig, che immetteva in un collettore che alla sua volta comunicava con una pompa Bunsen. Disposto così l'apparecchio si faceva il vuoto, facendo funzionare la pompa per la durata della esperienza e si riscaldava la storta dentro una stufa ad aria, di forma particolare, alla temperatura di 200°.

Quando cessava la distillazione si lasciava raffreddare l' apparecchio, si restituiva la pressione interna e si faceva arrivare per la tubolatura della stortina cc. 5 di acqua purissima; quindi facendo il vuoto si ritornava a distillare. Questa seconda operazione serviva a trasportare le ultime tracce di glicerina che avrebbero potuto rimanere attaccate alle pareti dell'apparecchio.

Il distillato e le acque di lavaggio del collo della stortina, del refrigerante e del collettore venivano con cura versati in un bicchiere di vetro a fondo sottile, vi si aggiungevano cc. 5 di acido solforico; il miscuglio si riscaldava a 100° e vi si faceva cadere goccia a goccia, agitando spesso, una data quantità di soluzione $\frac{N}{10}$ di permanganato potassico, sino a colorazione rosea costante. Si dosava l' eccesso di permanganato con soluzione di acido ossalico $\frac{N}{10}$.

Quattro esperienze ripetute colle stesse quantità di soluzione glicerica hanno fornito i seguenti dati.

I.	II.	III.	IV.	media
cc. 9,07	cc. 8,95	cc. 9,05	cc. 9;11	cc. 9,04

di soluzione di permangato $\frac{10}{N}$ per ogni 10 cc. di soluzione glicerica all'uno per mille.

Ossidando direttamente cc. 10 di detta soluzione glicerica, aggiungendo cc. 5 di acido solforico e tanta acqua pura da formare la quantità di liquido corrispondente a quella che si ebbe in ognuna delle precedenti operazioni e per il resto procedendo come sopra, si ottenne:

I.	II.	III.	media
cc. 9,00	cc. 9,03	cc. 9,00	cc. 9,01

di soluzione di permanganato $\frac{N}{10}$ consumato.

Da queste esperienze si deducono due fatti:

1° La glicerina in soluzione acquosa passa integralmente alla distillazione se questa si compie a 200° sotto debole pressione.

2° gr. 0,01 di glicerina consuma in media cc. 9 di soluzione decinormale di permanganato potassico, pari a gr. 0,0072 di ossigeno attivo.

Per conoscere poi l'andamento della reazione abbiamo ossidato una soluzione acquosa di gr. 4,2672 di glicerina con soluzione diluita di permanganato potassico, in presenza di acido solforico ed alla temperatura di 100°.

Terminata l'ossidazione, indicataci dalla permanente colorazione rosea della soluzione bollente ed acida, abbiamo distillata la massa a vapor d'acqua. Il distillato, diluito a tre litri, l' abbiamo diviso in sei porzioni di 500 cc. per cadauna.

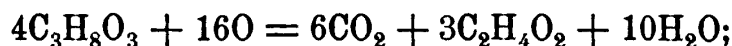
Una porzione l'abbiamo sottomessa all'analisi qualitativa ehe ci mostrò esclusivamente la presenza dell'acido acetico.

Una seconda porzione, suddivisa, l'abbiamo sottoposta all'analisi acidimetrica che ci fornì dei numeri che, calcolati come acido acetico, corrispondono a gr. 0,37336, e riportati alla massa totale a gr. 2,2416.

La terza e quarta porzione riunite le abbiamo trattate con idrato di bario purissimo, eliminato l'eccesso di bario con anidride carbonica a caldo, abbiamo filtrato, svaporato da capo e per aggiunta di acido solforico abbiamo precipitato il bario rimasto in soluzione.

Il precipitato raccolto sopra un filtro, lavato, disseccato e calcinato ci fornì gr. 1,42315 di solfato di bario che calcolato in acido acetico corrisponde a gr. 0,73295, e per tutta la massa a gr. 2,19885.

Dunque gr. 4,2672 di glicerina ossidata con il permanganato potassico, in soluzione diluita ed acida ed alla temperatura di 100^0, forniscono gr. 2,219505 di acido acetico, (media delle due precedenti determinazioni). Questi dati trovano la loro spiegazione nella ipotesi che la reazione vada secondo l'equazione:

$$4C_3H_8O_3 + 16O = 6CO_2 + 3C_2H_4O_2 + 10H_2O;$$

per cui si calcola che gr. 4,2672 di glicerina ossidandosi producano gr. 2,2472 di acido acetico; cifre che si avvicinano di molto a quelle trovate nell'esperienza.

Calcolando con questa equazione la quantità di ossigeno bisognevole ad ossidare un grammo di glicerina si ha gr. 0,6956 pari a cc. 86,95 di soluzione normale di permanganato potassico; mentre l'esperienza ha dimostrato occorrere gr. 0,7200 pari a cc. 90,20 di soluzione normale di permanganato.

Pratica dell'analisi.

Stabilito che la glicerina passa integralmente alla distillazione nel vuoto e conosciuta la quantità di ossigeno attivo che occorre per ossidare, in quelle condizloni, una data quantità di glicerina, passiamo a descrivere i dettagli del metodo per dosarla nei vini.

Si prendono da 10 a 15 cc. di vino ; si svaporano a b. m., curando aggiungervi mano mano dell' acqua pura in sostituzione di quella che va evaporandosi, si prosegue l'evaporazione sino a tanto che l' alcool è andato via; quindi si precipita con soluzione di acetato di piombo, si filtra, si spiomba con carbonato sodico , si filtra, si lavano sempre bene i precipitati, e le soluzioni riunite si riducono a 15-20 cc. riscaldandole a b. m. Il liquido così prepa-

rato si distilla nel modo come abbiamo detto nelle esperienze di confronto.

Il liquido distillato si ossida con soluzione titolata di permanganato nelle stesse condizioni e con lo stesso procedimento che abbiamo detto avanti.

Ci siamo assicurati della esattezza del metodo facendo dei vini artificiali con quantità conosciuta di glicerina e colorandoli con enocianina. Determinando in questi vini la glicerina abbiamo ottenuto numeri corrispondenti o quasi alla quantità di glicerina impiegata.

Abbiamo adoperato il seguente miscuglio :

gr. 0,1 di glicerina.
„ 0,08 di tannino.
„ 0,20 di bitartrato di potassio.
„ 0,10 di acido acetico.
„ 0,05 di acido succinico.
„ 1,00 di glucosio.
„ 0,20 di enocianina.
cc. 12 di alcool puro e tanta acqua distillata da formare un volume di 100 cc.

di questo vino artificiale sopra 10 cc. determinandone la glicerina col nostro metodo abbiamo trovato in quattro esperienze i seguenti dati :

1°	Permanganato	potassico $\frac{N}{10}$	consumano	cc.	9,05
2°	„	„	„	„	9,15
3°	„	„	„	„	9,02
4°	„	„	„	„	9,17

mentre il calcolo vuole cc. 8,695 e l'esperienza con glicerina pura cc. 9,025.

Palermo Laboratorio Chim. della R. Stazione chimico-agraria.

Sul modo di determinare la nicotina in presenza dell'ammoniaca;

di A. PEZZOLATO.

(*Giunta il 14 Agosto 1890.*)

La valutazione della nicotina, ha formato soggetto di studio di varî e distinti chimici.

Alcuni di essi hanno limitato le loro ricerche a metodi di facile applicazione è cioè servibili all'uso industriale, però per quanto pratici siano riusciti quei metodi, non sono consigliabili, se non nel caso in cui siano sufficienti risultati soltanto approssimativi.

Altri poi hanno inteso di raggiungere la possibile maggiore esattezza nei risultati, ma i metodi loro, pur richiedendo un'esecuzione più laboriosa, non corrispondono perfettamente allo scopo.

I metodi che fino ad ora sono stati resi di pubblica conoscenza, possono riunirsi in tre distinti gruppi.

Nell'uno possono essere compresi quelli seguendo i quali la nicotina vien separata dal tabacco con etere ammoniacale e valutata volumetricamente nell'estratto, previa eliminazione dell'ammoniaca (Metodi di Schloesing e di Nessler),

Nel secondo, quei metodi coi quali la nicotina vien precipitata dagli estratti del tabacco allo stato di sale doppio di mercurio, e dedotta dal volume del liquido precipitante impiegato. (Metodi di Mayer e di Nessler).

Nel terzo infine, possono comprendersi quei metodi mediante i quali la nicotina viene dapprima separata per distillazione, con o senza corrente di vapor d'acqua, dagli estratti del tabacco resi alcalini con *calce* o con *soda* o con *potassa*, e quindi valutata direttamente col mezzo volumetrico, od indirettamente per pesata. (Metodo di Butron-Charlard ed Henry, di Wittstein, di Lieke, di Skalweit, di Kissling e di Biel).

Relativamente alle cause cui devesi la poca esattezza della generalità dei metodi accennati, dirò con brevità, che quelli i quali richiedono l'uso dell'ammoniaca per spostare la nicotina, presentano delle difficoltà pratiche che pongono l'operatore nel caso di errare con facilità.

Difatti, esigendosi che la determinazione della nicotina debba essere eseguita dopo avere eliminato l'ammoniaca che l' accompa-

gna, e siccome l'ammoniaca non può separarsi per completo dalla nicotina se non a quella temperatura cui una parte dell'alcaloide per la forte tensione dol suo vapore può andare perduto, ne avviene che, se l'operatore spinge un poco troppo il riscaldamento dell'estratto, perde della nicotina, o se effettua la separazione dell'etere ammoniacale a bassa temperatura, valuta come nicotina l'ammoniaca che è stata trattenuta dai materiali dell'estratto.

Oltre a ciò, altra causa d'errore proviene dalla difficoltà, sia di poter diffondere per completo la nicotina nel liquido acquoso atteso lo grande quantità dei materiali ivi insolubili coi quali si trova associata; sia per non poter bene precisare la fine saggio volumetrico colle carte reattive.

Seguendo poi i metodi coi quali la nicotina vien precipitata allo stato di sale doppio di mercurio, sia direttamente nel succo del tabacco, sia nel distillato di questo, si incorre in errore talvolta, per l'impedimento che la presenza di alcuni materiali del tabacco, come ad esempio l'acido acetico, fa alla precipitazione dell'alcaloide e per la difficoltà di apprezzare la fine dell'operazione.

Inoltre una piccola parte di ammoniaca è sempre trascinata nella precipitazione dalla nicotina, e su di ciò è concorde pure il Nessler (1) che è uno dei proponenti il metodo.

In quanto poi a quei metodi che prescrivono di distillare la nicotina in presenza della soda o della potassa, sogliono sovente dar luogo ad inesattezze, principalmente per la parziale decomposizione della nicotina in ammoniaca, che ha luogo per influenza dei detti alcali, i quali, se in soluzione molto concentrata, possono decomporre fino il 48 per % della nicotina presente, come fa osservare il Kissling (2),

Oltre a ciò, prescindendo dalla difficoltà di poter separare tutta l'ammoniaca innanzi di valutare la nicotina, alcuni di essi traggono in errore facendo perdere della nicotina durante la concentrazione dei liquidi per disassociazione del solfato neutro di quella base, come verificasi nell'usare i metodi di Kissling (3) e quello di Biel (4) non ha guari pubblicati. Difatti questi esperimentatori

(1) Der Tabak, seine Bestandtheile und seine Behandlung, 1889.
(2) Zeistschr. Anal. Chem., V. 22, p. 199 (1883).
(3) Chemiker Zeitung, 1885, pag. 1336.
(4) The druggist Circolar and chemical Gazzette, New York, aprile 1888, pag. 78. Estratto dal Pharmaceut. Zeitschr für Russland.

dopo aver suggerito di distillare il succo alcalinizzato con idrato calcico, consigliano di concentrare a scarso volume il distillato reso *debolmente* acido con acido solforico. Attenendosi a queste precise indicazioni, dopo aver saturato con acido solforico normale la nicotina e l'ammoniaca nel distillato, basta un'ulteriore aggiunta di poche gocce di quella soluzione, per rendere debolmente acido il liquido. Però se la quantità dell'acido che si impiega non è tale da poter formare colla nicotina presente il sale acido, una parte del solfato viene disassociata durante la concentrazione del liquido con perdita evidente dell'alcaloide.

Ho eseguito in proposito alcuni esperimenti, i risultati dei quali trascrivo qui appresso; da essi emerge che, evaporando soluzion acquose di solfato neutro di nicotina nel volume di 50 e 100 cc., si disassocia una quantità di sale tale da avere una perdita in alcaloide corrispondente a circa il 20 per $^0/_0$ del sale impiegato nel saggio, e che questa disassociazione va diminuendo coll'accrescersi della quantità dell' acido che si impiega per acidificare il liquido, e cessa tosto che la totalità dell'alcaloide è stata trasformata in sale acido.

	Acido solforico normale saturato con nicotina	Solfato di nicotina corrisp.	Volume del liquido evaporato	Potassa decinormale occorsa per saturare l'acido proveniente dalla disassociazione del solfato di nicotina	Nicotina corrisp.	Nicotina impiegata nel saggio	Nicotina perduta per $^0/_0$ di solfato
	cc	gr	cc	cc	gr	gr	
I	1	0,211	50	2,6	0,0421	0,162	19,952
II	1	0,211	100	2,6	0,0424	0,162	19,952
III	2	0,422	50	4,5	0,0729	0,324	17,275
IV	2	0,422	100	4,6	0,0745	0,324	17,654
V	3	0,633	50	5,7	0,0923	0,486	14,581
VI	3	0,633	100	5,8	0,0939	0,486	14,834
VII	4	0,844	50	7	0,1134	0,648	13,435
VIII	4	0,844	100	6,8	0,1101	0,648	13,045
IX	5	1,055	50	7,8	0,1263	0,810	11,971
X	5	1,055	100	7,6	0,1231	0,810	11,667

	Acido solforico decinormale saturato con nicotina	Solfato di nicotina corrispondente	Acido solforico decinormalo aggiunto per acidificacare il liquido	Volume del liquido evaporato	Potassa decinormale occorsa per neutralizzare l'acidità del liquido	Potassa riferentesi all'acido che proviene dalla disassociazione del solfato di nicotina	Nicotina corrispondente	Nicotina impiegata nel saggio	Nicotina perduta per % di solfato
	cc	gr	cc	cc	cc	cc	gr	gr	
I	30	0,633	3	50	6,6	3,6	0,0583	0,486	9,213
II	30	0,633	6	50	8	2	0,0324	0,486	5,131
III	30	0,633	9	50	10,8	1,8	0,0291	0,486	4,755
IV	30	0,633	12	50	13,8	1,8	0,0259	0,486	4.090
V	30	0,633	15	50	16,2	1,2	0,0194	0,486	3,064
VI	30	0,633	18	50	18,6	0,8	0.0129	0,486	2,037
VII	30	0,633	21	50	21,6	0,6	0,0097	0,486	1,539
VIII	30	0,633	24	50	24.4	0,4	0,0064	0,486	1,023
IX	30	0,633	27	50	27,2	0,2	0,00[illegible]2	0,486	0,501
X	30	0,6 3	30	50	30	0	—	0,486	—

Il metodo da me studiato e che propongo per superare alcune difficoltà accennate, che sono ai metodi oggi conosciuti causa di comune errore, è fondato sulla proprietà che ha la nicotina, di non esercitare azione alcuna sugli indicatori laccamuffa ed alizarina, quando sia in soluzione nell' alcool a 96° cc. e sulla insolubilità del solfato neutro di ammoniaca nell'alcool a quel grado di concentrazione (1). Questa proprietà ha la sua spiegazione nel fatto che la nicotina, come base molto debole, non si unisce in soluzione alcoolica cogli acidi degli indicatori o non ne può spostare la base: tanto è vero questo, che lo spostamento della nicotina dai suoi sali in soluzione nell' alcool ed anche nell' acqua, è completo quando sulla soluzione si faccia agire una base forte, come la soda o la potassa e fra le meno forti, l' ammoniaca (2).

(1) L'insolubilità del solfato ammonico neutro nell' alcool a 96° è stata provata agitando quel sale con alcool in tubo chiuso, dopo averlo lavato ripetutamente collo stesso alcool per asportarvi acqua e ricercandovi l'acido solforico con un sale di bario.

(2) L'anilina in soluzione acquosa od alcoolica si comporta in modo analogo

Ciò risulta da un lavoro di prossima pubblicazione. Se quindi nella soluzione alcoolica di un sale di nicotina, cui sia stata aggiunta qualche goccia di uno degli indicatori suddetti, si versa la soluzione di un alcali capace di porre in libertà la base organica, il colore dell'indicatore non vorrà menomamente alterato dall'alcali, sinchè non sia stato saturato tutto l'acido col quale l' alcaloide è in combinazione.

Per servirsi di questo metodo, occorre anzi tutto ottenere i solfati di nicotina e di ammoniaca; che essi siano deacquificati e scevri di qualsiasi sostanza che possa avere azione sulla laccamuffa e sulla alizarina, o che faccia impedimento per poter bene apprezzare ogni cambiamento di colore degli indicatori ora detti; e che infine la quantità di alcool che si adopra per la soluzione del solfato di nicotina, abbia un grado di concentrazione tale che, col volume della soluzione alcalina che si impiega per la valutazione in parola, fornisca un liquido il cui contenuto alcoolico non sia minore del 96 o 97 per $^0/_0$ in volume.

Nella pratica si possono presentare varî casi; cioè di dovere valutare la sola nicotina, o con quella pure l' ammoniaca; in miscugli salini, nel tabacco, o nei preparati di questo.

Qualunque di questi casi si presenti, quando le due basi non siano nelle condizioni sopra richieste, si dovrà procedere alla loro separazione dai materiali estranei a mezzo della distillazione in corrente di vapor d'acqua, ponendole in libertà con un alcali che non abbia il potere di decomporre la nicotina, e raccogliendo il liquido che distilla in un volume dato di acido solforico normale, sufficiente per formare i sali acidi di quelle basi.

Il distillato sarà ridotto colla evaporazione al volume compreso fra i cinquanta ed i cento cc. e dopo averlo colorato con qualche goccia di laccamuffa o di alizarina, verrà titolato con soluzione decinormale o normale di potassa, o di soda, e quindi evaporato a secco a bagno maria. Il residuo costituito dai solfati di nicotina, di ammoniaca, di potassa o di soda, si riprenderà con 60 cc. di

coll'acido rosolico, e lo stesso fanno la trietilammina e l'ammoniaca in soluzione alcoolica colla fenolftaleina. Vedi la memoria di Menschutkin nei Berliner Berichte, T. XVI pag. 315 anno 1883. Il Menschutkin fondandosi su questo fatto propose anzi un processo volumetrico per determinare l'anilina.

alcool a 98° o 99° il quale discioglie il solo solfato di nicotina. Nella soluzione così ottenuta ed anche in presenza dei solfati insolubili, si verserà a goccia a goccia una soluzione alcoolica (1) decinormale di potassa o di ammoniaca, o normale acquosa, arrestandosi tosto che la colorazione della massa salina sospesa nel liquido non abbia dato indizio dell'avvenuto cambiamento di colore dell'indicatore. A questo proposito giova avvertire che, il prodotto salino il quale successivamente suol formarsi per l'aggiunta dell'alcali titolato, nel separarsi dal liquido alcolico, fissa in parte la materia colorante, decolorando alquanto il liquido stesso. Quindi per potere bene apprezzare la fine dell'operazione, conviene agitare di continuo il liquido, per rimuovere dal fondo del recipiente i solfati insolubili che si depongono.

Se dopo avere aggiunto circa 30 cc. di soluzione decinormale alcoolica, il prodotto salino non accenna a cambiare di colore, allora vi si uniranno circ 20 cc. di alcool a 98° o 99° per mantenere il grado alcolico del liquido nei limiti sopra indicati, ed altre analoghe aggiunte si faranno per ogni 10 cc. in più di alcali che occorra di versarvi, perchè possa reagire coll'indicatore.

Nel caso poi che vogliasi far uso di soluzioni normali acquose, allora per ogni $^1/_2$ cc. in più di soluzione alcalina da doversi impiegare oltre i 2 cc., occorrerà unire al liquido 20 cc. di alcool, del grado già indicato (2).

Per l'esattezza del metodo, è necessario fare una correzione al volume dell'alcali occorso per cambiare il colore all'indicatore nel liquido alcolico, a causa di un piccolo errore proveniente dalla disassociazione del solfato di ammoniaca che ha luogo durante l'evaporazione del distillato, reso neutro nel modo sopra descritto. Per effetto di tale disassociazione, si ha una perdita in ammoniaca ed un aumento nel quantitativo della nicotina, inquantochè l'acido

(1) Tali soluzioni conviene prepararle prendendo 100 cc. di soluzione normale alcalina acquosa ed aggiungendovi alcool assoluto a fare 1 litro.

(2) Si consiglia l'aggiunta di queste parziali quantità d' alcool in luogo di un'unica grande quantità, per ragioni di economia, e l' uso di burette divise in venticinquesimi o in cinquantesimi, quando si impieghino per la titolazione le soluzioni normali.

che si separa dall'ammoniaca e che il liquido alcoolico discioglie, viene ad essere valutato come appartenente alla nicotina.

H. C. Dibbits (1) parlando della disassociazione dei sali ammoniacali, che avviene nel riscaldare le loro soluzioni a $+ 100^0$ c., dà per il solfato un grado di disassociazione corrispondente all' 1 per $^0/_0$ in peso di sale ammoniacale impiegato per la soluzione, però egli non contempla il caso in cui occorra di evaporaro il liquido a secco.

Nella supposizione che in quest'ultimo caso la quantità di sale che si disassocia potesse essere maggiore di quella indicata dal Dibbits, ho creduto opportuno eseguire alcuni esperimenti in proposito, limitandoli al solo solfato e cioè al sale di ammoniaca, il cui acido offre maggiori garanzie per non essere asportabilo dal vapor d'acqua.

Dai risultati di questi esperimenti, che ho riuniti nel quadro seguente, rilevasi come la percentuale di sale che si disassocia nell'evaporare a secco volumi differenti di liquido, contenenti eguali quantità di solfato ammonico, differisce di un poco da quella che ha ottenuto il Dibbits col semplice riscaldamento della soluzione.

(1) Poggendorff's Annalen der Chemie und Physik, V. 150, p. 260.

	Acido solforico normale saturato con ammoniaca	Solfato ammonico corrispon-lente	Volume del liquido evaporato	Potassa decinor-male occorsa per saturare l'acido del solfato disassociato	Solfato ammonico corrispon-dente	Solfato ammonico disassociato riferito a °/₀ parti di sale esistente nella solu-zione
	cc	gr	cc	cc	gr	
I	1	0,066	50	0,15	0,000990	1,50
II	2	0,132	50	0,25	0,001650	1,25
III	3	0,198	50	0,36	0,002376	1,20
VI	4	0,264	50	0,48	0,003168	1,20
V	5	0,330	50	0,55	0,003630	1,10
VI	1	0,066	70	0,15	0,000990	1,50
VII	2	0,132	70	0,26	0,001650	1,30
VIII	3	0,198	70	0,38	0,002388	1,26
IX	4	0,264	70	0,50	0,003300	1,25
X	5	0,330	70	0,58	0,003820	1,16
XI	1	0,066	100	0,16	0,001056	1,60
XII	2	0,132	100	0,27	0,001782	1,35
XIII	3	0,198	100	0,40	0,002640	1,33
XIV	4	0,264	100	0,50	0,003300	1,25
XV	5	0,330	100	0,60	0,003960	1,20

Siccome fra la quantità di solfato ammonico esistente nella soluzione e quella del solfato disassociato, vi è la stessa corrispondenza che fra le rispettive quantità di acido solforico, potremo far la correzione dei volumi dell'acido riferibile alla nicotina ed all'ammoniaca, servendoci del coefficiente 1,3 che sta a rappresentare la media della percentuale di solfato di ammoniaca che si disassocia.

Quindi, dalla quantità totale dell'acido solforico saturato da ambedue le indicate basi, deducendo quello che si è trovato riferirsi alla nicotina , si avrà per differenza la quantità di acido che si riferisce all'ammoniaca.

Moltiplicando quest'ultima quantità per il fattore 1,3 e dividendo il prodotto per 100, si otterrà la quantità di acido solforico corrispondente al solfato di ammoniaca disassociato, la quale dovrà togliersi da quella trovata appartenere alla nicotica ed essere aggiunta alla quantità dell'acido trovata corrispondere all'ammoniaca,

Come prova dell'esattezza del metodo , presento i seguenti risultati analitici.

	Acido solforico normale saturato con		Solfati corrispondenti di		Volume del liquido evaporato	Volume dell'alcool a 90° impiegato per disciogliere il solfato di nicotina	Potassa (1) decinorm. occorsa per il cambiamento di colore della laccamuffa nel liquido alcoolico	Volume della potassa corretto (2) dell'errore proveniente dalla disassociaz. del solfato ammonico	Nicotina corrispondente	Nicotina impiegata	Differenza fra la quantità trovata di nicotina e la calcolata riferita a 100 parti di solfati
	ammoniaca	nicotina	ammoniaca	nicotina							
	cc	cc	gr	gr	cc	cc	cc	cc	gr	gr	
I	10	0,1	0,660	0,1055	100	60	2,22	0,92	0,0149	0,0162	—0,169
II	10	1	0,660	0,211	100	60	11,4	10,1	0.1636	0,162	+0,186
III	10	1,5	0,660	0,316	100	60	16,3	15	0,2430	0,243	—
IV	10	2	0,660	0,422	100	60	21,3	20	0,3240	0,324	—
V	10	2,5	0,660	0,5275	100	60	26,2	24,9	0,4033	0,405	—0,143
VI	10	3	0,660	0,633	100	60	31,3	30	0,4860	0,480	—
VII	5	4	0,330	0,844	100	80	40,8	40,15	0,6500	0,643	+0,204
VIII	0,5	5	0,033	1,055	100	100	49,95	49,88	0,8080	0,810	—0,183

(1) Soluzione in alcool a 90° versata con buretta divisa in $^1/_{10}$ di cc.

(2) La correzione è stata eseguita togliendo al volume della potassa occorsa per cambiare il colore all'indicatore, quello che si riferisce all'acido solforico del solfato ammonico disassociato. Per i primi 6 saggi la quantità di acido solforico riferibile al solfato di ammoniaca disassociato equivale a $\frac{10 \times 1,3}{100}$ = a 0,13 cc. di acido normale al quale corrispondono cc. 1,3 di potassa normale decima. Per il 7° saggio = a $\frac{5 \times 1,3}{100}$ = 0,065 cc. di acido normale corrispondente a 0,65 di potassa decinormale. Per l'8° saggio a $\frac{0,5 \times 1,3}{100}$ = 0,865 = a 0,065 di potassa decinormale.

	Acido solforico decinormale saturato con		Solfati corrispondenti di		Volume del liquido evaporato	Volume dell'alcool a 98° impiegato per disciogliere il solfato di nicotina	Ammon. (1) decinorm. occorsa per il cambiamento di colore della alizarina nel liquido alcoolico	Volume dell'ammon. corretto (2) dell'errore proveniente dalla disassociazione del solfato ammonico	Nicotina corrispondente	Nicotina impiegata	Differenza fra la quantità trovata di nicotina e quella calcolata riferita a 100 parti di solfati
	ammoniaca	nicotina	ammoniaca	nicotina							
I	cc 100	cc 10	gr 0,660	gr 0,211	cc 430	cc 50	cc 11,15	cc 9,85	gr 0,1595	gr 0,162	— 0,280
II	75	15	0,495	0,316	130	59	16	15,03	0,2434	0,243	+ 0,059
III	50	25	0,330	0,2575	130	50	25,55	24,90	0,4033	0,405	— 0,198
IV	25	25	0,165	0.2575	130	50	25,7	25,38	0,4111	0,405	+ 0,880
V	15	30	0,099	0,633	130	50	30,5	30,81	0,4910	0,486	+ 0,683
VI	10	35	0,066	0,738	150	50	35,5	35,37	0,5729	0,567	+ 0,730
VII	25	50	0,165	1,055	130	50	50,35	50,03	0,8104	0,810	+ 0,320

(1) Soluzione in alcool a 98° versata con buretta divisa $^{1}/_{10}$.
(2) La correzione è stata fatta come nei saggi precedenti.

	Acido solforico normale saturato con		Solfati corrispondenti di		Volume del liquido evaporato	Volume dell'alcool a 99° impiegato per la soluzione del solfato di nicotina	Potassa (1) normale occorsa per il cambiamento di colore della laccamuffa nel liquido alcoolico	Volume della potassa corretto dell'errore proveniente dalla disassociaz. del solfato ammonico	Nicotina corrispondente	Nicotina impiegata	Differenza fra la quantità trovata di nicotina e quella calcolata riferita a 100 parti di solfati
	ammoniaca	nicotina	ammoniaca	nicotina							
	cc	cc	gr	gr	cc	cc	cc	cc	gr	gr	
I	10	0,5	0,660	0,1055	50	60	0,60	0,47	0,0761	0,0810	— 0,640
II	10	1	0,660	0,211	50	60	1,12	0,90	0,1603	0,1620	— 0,195
III	10	1,5	0,660	0,316	50	60	1,63	1,50	0,2430	0,2430	—
IV	10	2	0,660	0,422	50	80	2,14	2,01	0,3256	0,3240	+ 0,148
V	10	2,5	0,660	0,5275	50	80	2,63	2,50	0,4050	0,4050	—
VI	10	3	0,660	0,633	50	100	3,15	3,02	0,4892	0,4860	+ 0,247
VII	10	3,5	0,660	0,738	50	120	3,60	3,47	0,5621	0,5670	— 0,350
VIII	10	4	0,660	0,844	50	140	4,13	4	0,6480	0,6480	—
IX	10	4,5	0,660	0,949	50	160	4,64	4,52	0,7320	0,7290	+ 0,186

(1) Soluzione acquosa versata con una buretta divisa in 25mi. Una goccia di detta soluzione corrisponde ad $^1/_{75}$ di cc.

	Acido solforico normale saturato con		Solfati corrispondenti di		Volume del liquido evaporato	Volume dell'alcool a 99° impiegato per la soluzione del solfato di nicotina	Ammon. (1) normale occorsa per il cambiamento di colore dell'alizarina nel liquido alcoolico	Volume dell'ammon. corretto dell'errore proveniente dalla dissociazione del solfato ammonico	Nicotina corrispondente	Nicotina impiegata	Differenza fra la quantità trovata di nicotina e quella calcolata riferita a 100 parti di solfati
	ammoniaca	nicotina	ammoniaca	nicotina							
	cc	cc	gr	gr	cc	cc	cc	cc	gr	gr	
I	10	0,5	0,660	0,1055	50	60	0,63	0,50	0,0810	0,0810	—
II	8	1	0,528	0,211	50	60	1,10	0,996	0,1613	0,1620	+0,094
III	6	1,5	0,396	0,316	50	60	1,60	1,52	0,2462	0,2430	+0,149
IV	4	2	0,264	0,422	50	80	2,06	2,008	0,3250	0,3240	+0,145
V	2	2,5	0,132	0,5275	50	80	2,54	2,514	0,4070	0,4050	+0,303
VI	1,5	3	0,099	0,633	50	100	3,02	2,001	0,4861	0,4860	+0,013
VII	1	3,5	0,066	0,738	50	120	3,52	3,507	0,5681	0,5670	+0,136
VIII	0,5	4	0,243	0,844	50	140	4,02	4.013	0,6501	0,6480	+0,239

(1) Soluzione acquosa usata come nel saggio precedente.

Qualora, nello intendimento di evitare la detta correzione, si volesse impedire la disassociazione del sale di ammoniaca durante lo svaporamento del soluto acquoso dei solfati di nicotina e di ammoniaca, si dovrà apportare al metodo una lieve modificazione nel modo seguente.

Dopo aver titolato l'eccesso dell' acido solforico impiegato per l'assorbimento dell'ammoniaca e della nicotina, distillate conforme sopra è stato indicato, si renderà nuovamente acido il liquido con una quantità cognita di acido solforico, quanto basta a rendere acidi i solfati di quelle basi e quindi si evaporerà a secchezza.

Sul residuo, si verserà della soluzione normale di un alcali nella quantità corrispondente a quella dell' acido impiegato per acidificare il liquido, allo scopo di facilitare la diffusione dei solfati di potassa e d' ammoniaca nell' alcool, che allo stato di sali acidi, si rapprendono col solfato di nicotina in una massa glutinosa poco solubile. Dopo di che, si riprenderà con un volume di alcool a 98° o 99°, col quale, colla quantità dell' alcali occorsa a neutralizzare l' acido, e con quella che necessita per cambiare il colore all'indicatore, possa ottenersi un liquido a un grado alcoolico non minore del 96 o 97 per °/₀ e quindi si procederà alla valutazione dell'acido combinato alla nicotina nel modo descritto.

Per dimostrazione come il metodo modificato nel modo ora detto, fornisca soddisfacenti risultati al pari dell' altro, stimo opportuno trascrivere qui appresso i relativi dati esperimentali.

	Acido solforico normale saturato con		Solfati corrispondenti di		Acido solforico normale aggiunto per acidificare il liquido	Volume del liquido evaporato	Volume dell'alcool a 99° impiegato per disciogliere il solfato di nicotina	Potassa normale occorsa per il cambiamento di colore della laccamuffa nel liquido alcoolico	Nicotina corrispondente	Nicotina impiegata	Differenza fra la nicotina trovata e quella calcolata riferita a 100 parti di solfati
	ammoniaca	nicotina	ammoniaca	nicotina							
	cc	cc	gr	gr	cc	cc	cc	cc	gr	gr	
I	5	0,5	0,330	0,1055	5,5	60	200	0,52	0,0842	0,081	+0,734
II	5	1	0,330	0,211	6	60	200	1,01	0,1636	0,162	+0,295
III	5	1,5	0,330	0,316	6,5	60	200	1,5	0.2430	0,243	—
IV	5	2	0,330	0,422	7	60	250	2,02	0,3270	0,324	+0,398
V	5	2,5	0,330	0,5275	7,5	60	275	2,48	0,4017	0,405	—0,384
VI	5	3	0,330	0,633	8	60	275	2,98	0,4827	0,486	— 0,342

(1) Soluzione acquosa, aggiunta in più alla quantità colla quale è stato saturato l'acido solforico impiegato per acidificare i solfati.

Qualora voglia applicarsi l'uno o l'altro dei metodi ora descritti per valutare la nicotina e l'ammoniaca nel tabacco, o nel succo che da quello si ottiene, converrà innanzi tutto veder modo di porre in libertà le dette basi con un alcali il quale ad un tempo non riesca a decomporre la nicotina ed i materiali proteici che vi si trovano associati.

Boussingault suggerisce l'uso della magnesia caustica per spostare l'ammoniaca dalle sue combinazioni nei vegetali; ed il Nessler afferma pure che la magnesia serve vantaggiosamente a quello scopo, inquantochè avendola egli usata in vari esperimenti per ricercare l'ammoniaca nel tabacco verde, dice di non essere riuscito a rinvenire nel distillato del tabacco traccia alcuna di quest'ultima base.

Siccome altri opinano che la magnesia reagisce sui materiali proteici in genere, ho creduto opportuno eseguire alcuni esperimenti in proposito, sia nello intendimento di verificare se ciò avvenga per quelli del tabacco, e nel caso affermativo, in qual proporzione suol prodursi l'ammoniaca durante il tempo che richiede la nicotina per essere asportata con una corrente di vapor d'acqua, e se colla magnesia si riesca o no a mettere in libertà per completo la nicotina dalle sue combinazioni.

I risultati che ho ottenuto in questi esperimenti sono i seguenti:

		I	II	III	IV
Acido solforico normale saturato con ammoniaca	cc.	10	5	4	3,1
Acido solforico normale saturato con nicotina	"	0,45	2,60	5,15	7,40
Solfato di ammoniaca corrispondente	gr.	0,660	0,330	0,264	0,2036
Detto di nicotina corrispondente	"	0,0949	0,548	1,086	1,561
Latte di magnesia aggiunto alla soluzione dei solfati	cc.	100	100	100	100
Acido solforico normale impiegato per assorbire la nicotina e l'ammoniaca	"	20	15	20	25
Volume del distillato raccolto (fino a che più non reagiva alcalino alle carte reattive)	"	800	900	1000	1200
Potassa normale occorsa per saturare l'eccesso di acido nel distillato	"	9,55	7,40	10,8	14,5
Acido solforico normale che è stato saturato da ambedue le basi	"	10,45	7,60	9,2	10,5
Volume dell'alcool a 99° impiegato per disciogliere il solfato di nicotina	"	60	80	140	180
Potassa normale occorsa per il mutamento di colore dell'alizarina nel liquido alcoolico	"	0.55	2,63	5,20	7,45
Volume del detto alcali corretto dell'errore proveniente dalla disassociazione del solfato ammonico.	"	0,42	2,56	5,148	7,41
Acido solforico normale corrispondente	"	0,42	2,56	5,148	7,41
Nicotina a quello riferibile	gr.	*0,0680*	*0,4153*	*0,8339*	*1,200*
Nicotina impiegata nel saggio.	"	*0,0729*	*0,4210*	*0,8340*	*1,198*
Acide solforico che è stato saturato dall'ammoniaca	"	10,03	5,036	4,052	3,09
Ammoniaca corrispondente	"	*0,1705*	*0,0856*	*0,0688*	*0,05253*
Ammoniaca impiegata nel saggio	"	*0,1700*	*0,0853*	*0,0680*	*0,0527*
Differenza fra le quantità trovate e le calcolate di nicotina e di ammoniaca per 100 di solfati; per la nicotina.	"	—0,649	— 0,649	—0,0074	+ 0,0566
Idem per la ammoniaca	"	+ 0,0662	+ 0,034	+ 0,0590	— 0,011

	Tabacco			Tabacco secco Americano			
	Nicotiana rustica			Virginia		Kentucky	
Data del raccolto	23 luglio	26 luglio	29 luglio				
Tabacco impiegato nell' esperimento . . . . gr.	30	40	45	5	10	5	10
Latte di magnesia aggiunto cc.	100	100	100	100	100	100	100
Acido *solforico normale* adoprato per assorbire la nicotina e l' ammoniaca „	10	10	10	10	20	10	20
Volume del distillato raccolto ed evaporato a riduzione di cc. 100 . . „	800	900	900	700	1000	800	1100
Potassa normale occorsa per saturare l' eccesso dell'acido . . . . . „	9,72	0,955	9,25	7,28	14,56	7,32	14,64
Volume dell' alcool a 99° impiegato per disciogliere il solfato di nicotina „	60	60	60	60	120	60	120
Potassa normale occorsa per cambiare il colore all' alizarina nel liquido alcolico . . . . . . „	0,20	0,45	0,65	1,74	3,46	1,50	3,02
Volume del detto alcali corretto dell' errore proveniente dalla disassociazione del sale ammoniacale . . . . „	0,199	0,4487	0,6487	1,73	3.441	1,49	3,00
Nicotina a quello corrispondente . . . . . „	0,0322	0,07268	0,1050	0,2802	0,4974	0,2413	0,4860
Detta riferibile a 100 di tabacco . . . . . . „	0,1073	0,1817	0,2333	5,605	5,574	4,827	4,860
Acido solforico normale che risulta essere stato saturato dall'ammoniaca . „	0,0810	0,1013	0,1013	0,1013	1,999	1,191	2,360
Ammoniaca a quello corrispondente . . . . , . „	0,00137	0,00172	0,00172	0,0168	0,0339	0,02025	0,0401
Detta riferibile a 100 di tabacco . . . . . . „	0,0045	0,0043	0,0038	0,336	0,339	0,405	0,401

L'ammoniaca che ho riscontrato nel tabacco fresco negli esperimenti ora indicati, ammesso pure che provenga dai materiali proteici decomposti dalla magnesia, è in quantità così piccola da poter essere ancora trascurata.

E la perfetta concordanza dei risultati ottenuti negli esperimenti eseguiti con quantità differenti di tabacco secco, l'una doppia dell'altra, mantenute per tempi disuguali in contatto della stessa quantità di magnesia, prova eziandio che questa base terrosa non

ha azione alcuna sui materiali proteici del tabacco, e che quindi può servire utilmente allo scopo.

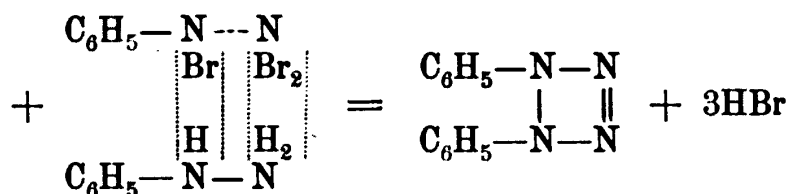
Roma. Laboratorio chimico delle gabelle.

Sul triazobenzolo;

Nota preliminare di G. ODDO.

Incominciando ad occuparmi dalla seconda parte del mio lavoro sui diazocomposti (1), cioè cercar di determinare in quali condizioni il gruppo —N=N— caratteristico di questi corpi rimane come tale o subisce delle modificazioni di funzione, formando dei corpi più o meno stabili, ho fatto agire la fenilidrazina sul perbromuro di diazobenzina.

Nelle condizioni adoperate la reazione non avviene, come si potrebbe prevedere a priori, secondo l'equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_5-N \cdots N \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\; Br \;\;\; Br_2 \\ + \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\; H \;\;\;\; H_2 \\ C_6H_5-N-N \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-N-N \\ \;\;\;\;\;\;\; | \;\;\;\; \| \\ C_6H_5-N-N \end{matrix} + 3HBr$$

in cui le due catene laterali avrebbero potuto dare stabilità al nucleo tretrazolico $\begin{matrix} -N-N \\ | \;\;\; \| \\ -N-N \end{matrix}$; ma si formò, con rendimento quasi teorico, diazobenzolimide $C_6H_5\,N\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$.

Per l'importanza nuova che ha acquistato questo corpo dopo la splendida memoria di Curtius sull'acido $HN\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$ comparsa nell'ul-

(1) Gazz. Chim. XX, 631.

timo fascicolo dei rendiconti della società chimica tedesca (1), per cui esso può considerarsi come l'etere fenilico di quell'acido, pubblico questo nuovo metodo di preparazione con lo studio di alcune proprietà fisiche, e mi riservo di esporre in seguito il comportamento chimico, ricerche, che già iniziate, debbo sospendere per qualche tempo.

Preparai il tribromuro di diazobenzina facendo agire in un bicchiere a pareti spesse, raffreddando ed agitando, sopra 1 equiv. in decigr. di cloruro di diazobenzina gr. 20 di bromo (piccolo eccesso su 2 equiv.) disciolti in circa gr. 50 di HBr concentrato. Precipitano tosto dei fiocchi rossobruni, che galleggiano in parte. Su questi ho versato a poco a poco nello stesso bicchiere, raffreddando costantemente con ghiaccio ed agitando, gr. 40 di fenilidrazina (circa 4 equiv.). Non si notava alcuno svolgimento di gas. Abbandonai a se il prodotto della reazione per una notte e la dimane trovai nel bicchiere due strati, uno inferiore liquido limpido, l'altro superiore galleggiante, semifluido, senza alcuna traccia evidente di resina.

Filtrai, lavai il residuo sul filtro con acqua fredda e poscia con acqua a circa 50° : la massa divenne quasi fluida: la feci cadere in un pallone e la distillai a vapor d'acqua. Passò subito un olio più pesante dell'acqua, di odore grato, anestesico, che difficilmente si dilegua. Lo distillai una seconda volta a vapor d'acqua, e, separatolo con imbuto a rubinetto, lo disseccai sul cloruro di calcio e lo distillai nel vuoto.

Passò quasi completamente a 80° con una pressione mm. 40-42 di mercurio, e, ridistillatolo, a 73°,5 con una pressione di mm. 22-24 di Hg. Dopo la distillazione non mostrava l' odore descritto, si sentiva invece lontanamente quello di mandorle amare e dei composti alogenati della benzina.

Ne feci la combustione col metodo di Piria, e la determinazione di azoto col metodo di Dumas, raccogliendo l' Az nell'azotometro di Schiff. Le sole precauzioni usate furono di adoperare poco più di 1 dgr. di sostanza e dividerla in due bollicine, che ponevo ad una certa distanza fra loro. Avvicinando il fuoco lentamente

(1) Berichte der deutsch. XXIII, 3023.

la sostanza si evapora a poco a poco, perchè volatile, e non si va incontro agl'inconvenienti cui accenna Griess (1).

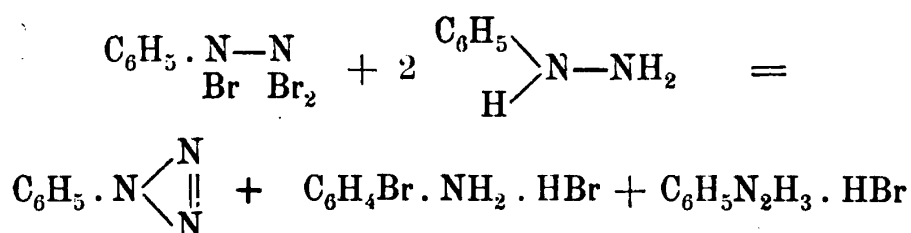
gr. 0,1452 di sostanza fornirono gr. 0,3227 di CO_2 e gr. 0,0607 di H_2O;

gr. 0,1170 di sostanza fornirono cc. 35,6 di Az. alla pressione di mm. 760 ed alla temperatura di 17°.

	trovato	calcolato per $C_6H_5\langle N=N$
C	60,61	60,50
H	4,64	4,20
Az.	35,31	35,30

La reazione può rappresentarsi con l'equazione seguente:

$$C_6H_5 . \underset{Br}{N}-\underset{Br_2}{N} + 2 \; {C_6H_5 \atop H}\!>\!N-NH_2 =$$

$$C_6H_5 . N\langle {N \atop \| \atop N} + C_6H_4Br . NH_2 . HBr + C_6H_5N_2H_3 . HBr$$

Il rendimento è quasi teorico, perchè da gr. 9,3 di anilina ottenni gr. 11,5 di triazobenzol puro, invece di gr. 11,9 (quantità teorica).

Proprietà fisiche. — Il triazobenzol è un liquido di colorito giallo citrino, che conserva anche dopo ripetute distillazioni nel vuoto. Ha odore, come ho detto, che rammenta quello delle mandorle amare ed anche dei derivati monoalogenati dalla benzina.

Se si espone qualche goccia, posta in un tubo da saggio, alla fiamma diretta, esplode leggermente e nell'interno del tubo si vede una colonna di fuoco; il residuo ha l'odore di mandorle amare. Distilla inalterato a temperatura costante e sotto pressione molto ridotta quasi costante. Il punto di ebollizione è 157,5-158° (non corretto), e l'ho determinato versandone una certa quantità in un tubo da saggio e riscaldando a bagno d'olio. Il bulbo del termometro pescava nel liquido. Alla temperatura già detta ricade quasi

(1) Annalen der Chemie, 137, 65.

incoloro, ma dopo raffreddamento si trova tutta la massa annerita per la parziale decomposizione che subisce.

Esposto ai raggi solari si decompone pigliando l' aspetto rosso bruno.

Il peso specifico, relativamente a quello dell'acqua a 4^0 fu trovato :

$$a\ 0^0 = 1{,}12399.$$

L'indice di refrazione è uguale ad 1,5597. Questo fu determinato col refractometro di Abbè (1), usando la luce monocromatica (gialla del sodio), senza però tener conto dell'influenza della temperatura.

La costituzione di questo corpo $C_6H_5N\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$ dimostrata da Fischer (2), che l'ottenne dalla fenilnitrosoidrazina $C_6H_5N\left\langle\begin{matrix} N & H_2 \\ N & O \end{matrix}\right.$ per eliminazione di H_2O, e la scoperta dell'acido $HN\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$, per cui esso si deve riguardare come l' etere fenilico di quest' acido, fanno rigettare il nome di diazobenzolimide , datogli da Griess sulla sua ipotesi, trovata poi falsa, che i diazocomposti avessero la costituzione $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$ e quindi questo corpo quella $\left.\begin{matrix} (C_6H_4N_2)'' \\ H \end{matrix}\right\} N$. Mancando il gruppo imidico è ovvio debba chiamarsi triazotobenzol o triazoturo di fenile, dando il nome di triazotidrico all' acido N_3H.

(1) Physikaliches Praktikum di Eilhard Wiedemann ed Hermann Ebert, pag. 268.

(2) Berichte XIII, 1010.

I caratteri fisici concordano con quelli dei derivati alogenati della benzina:

	punto d'ebollizione	solidificazione	peso spec. a 0°
C_6H_5Fl	85-86°	(rim. liq. a—20°)	
C_6H_5Cl	132°	—40	1,128
C_6H_5Br	165°	(rim. liq. a—20°)	1,517
C_6H_5I	185°		1,8578
$C_6H_5N_3$	157,5-158°	(rim. liq. a—33°)	1,12399

Ma dell' acido HN_3 si conoscono anche derivati bisostituiti e trisostituiti della benzina, preparati in gran parte da Griess (1) per mezzo dei diazocomposti, e di cui indico i nomi modificati dei più importanti, lasciando ai lettori il confronto con i corrispondenti composti bisostituiti della benzina con gli alogeni:

p-ditriazobenzol $C_6H_4(N_3)_2$, p.f. 83°; p-clorotriazobenzol facilmente fusibile; p-bromotriazobenzol, p. f. 20°: p-iodotriazobenzol, cristalli giallastri; m-nitrotriazobenzol p. f. 52°; p-nitrotriabenzol p.f. 71°; m-triazoanilina, olio giallo molto instabile; p-triazoanilina, p.f. 65°.

Io continuerò le ricerche sulla formazione del nucleo tetrazolico, cercando se con la modificazione delle catene laterali si possa riuscire a dare stabilità al nucleo, e mi occuperò intanto dei derivati della benzina e suoi omologhi con l'acido N_3H, impiegando lo stesso metodo; cercando inoltre di preparare anche gli eteri dell'ossiacido relativo sconosciuto finora.

Palermo. Istituto chimico dell'Università.

---

(1) Journal für praktische Chemie 101, 74.

INDICE DEGLI AUTORI

N

O

P

Q

R

S

T

V

Z

INDICE DELLE MATERIE

A

B

C

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

Z

ERRATA CORRIGE

Pag. 487,	lin. 8 di sopra	numerore	leggi	numerose
» 493,	» 9 »	*g* $Hg^2NNO^3,2NO^3NH^4$	»	*g* $Hg^2NNO^3,3NO^3NH^4$
» 688,	» 9 »	tetrametilaldina	»	tetrafenilaldina
» »	» penultima	Reumann	»	Neumann
» 692,	» 7 di sopra	tetrametilaldina	»	tetrafenilaldina
» 707,	» 20 »	α-carbonico	»	α-pirrolcarbonico
» 717,	» 5 di sotto	$C_{12}H_{11}(CH)_3N.CH_3I$	»	$C_{12}H_{14}(CH_3 N.CH_3I$